ФАРМАЦЕВТИКА ИНСТИТУТЛАРИ
СТУДЕНТЛАРИ УЧУН
ЎҚУВ АДАБИЁТИ

И.М.Примухамедов

# ОРГАНИК ХИМИЯ



ФАРМАЦЕВТИКА ИНСТИТУТЛАРИ СТУДЕНТЛАРИ УЧУН ЎҚУВ АДАБИЁТИ

И.М.Примуҳамедов

# ОРГАНИК ХИМИЯ

*Соғлиқни сақлаш министрлигининг Ўқув юртлари бош бошқармаси фармацевтика институтлари ва медицина институтларининг фармацевтика факультетлари студентлари учун дарслик сифатида тавсия этган*

Тошкент
Ўзбекистон «Медицина»
1990

24.2
УДК 547075.32

Рецензент — химия фанлари доктори, профессор *А. Ғ. Маҳсумов.*
Профессор *Л. Т. Икромов* жамоатчилик асосида махсус муҳаррирлик қилган.

**Примуҳамедов И. М.**

П 87 Органик химия: Фарм. ин-тлари ва мед. ин-тларининг фарм. фак. студ. учун дарслик/ [Махсус муҳаррир Л. Т. Икромов].—Т.: Медицина, 1990.—599 б.—(Фарм. ин-тлари студ. учун ўқув адабиёти).

Фойдаланилган адабиётлар: 596 б.

**Примухамедов И. М.** Органическая химия.

ISBN 5-638-00220-0

Ҳозиргача ўзбек ва рус тилларида нашр қилинган кўпгина органик химия дарсликларидан фарқли ўлароқ, мазкур дарсликда баён қилинган материалларни икки катта қисмга бўлиш мумкин: биринчи қисмда органик бирикмаларнинг энг муҳим синфлари, иккинчи қисмда эса органик химиянинг бирмунча махсус бўлимлари баён қилинган. Биринчи қисм материали функционал группалар бўйича классификацияланганлиги туфайли бир вақтнинг ўзида алифатик, алицикллик ва ароматик қатори бирикмалари йўл-йўлакай ўрганиб борилади, бу эса материални баён қилишда такрорланишдан қутулишга имкон беради. Дарсликнинг иккинчи қисмида органик химиянинг бўлажак провизорлар учун жуда муҳим бўлган бўлимлари — гетероцикллик бирикмалар, углеводлар, оқсиллар, нуклеин кислоталар, липидлар, терпенлар ва стероидлар ҳақида маълумотлар берилган. Дарсликнинг кириш қисмида органик бирикмаларнинг тузилиш назарияси, классификацияси, номенклатураси, уларни тадқиқ қилиш усуллари, органик бирикмаларнинг фазовий тузилиши, кислота-асосли хоссалари ва органик бирикмалардаги химиявий боғлар баён этилган.

Дарсликда муҳим реакциялар механизмига ва медицинада қўлланадиган дори-органик моддаларга катта эътибор берилган.

Дарслик органик химия ўқув программасига мувофиқ ёзилган.

ББК 24.2я73

,00000 — 039
.54(04)— 90 8 — 90

ISBN 5-638-00220-0

© И. М. Примухамедов, 1990.

## СЎЗ БОШИ

Фармацевтика институтлари (факультетлари) студентлари учун органик химия фанини ўқитиш бениҳоя катта аҳамиятга эга, чунки у фармацевтик химия, фармакогнозия, фармакология, дори тайёрлаш технологияси каби фан соҳалари билан бевосита боғлиқдир.

Кейинги йилларда янгидан-янги дори моддаларнинг кўплаб кашф этилаётганлиги, уларнинг тузилишини ҳамда ўзгаришларини ўрганишда янги, такомиллашган усул ва асбоблардан фойдаланилаётганлиги фармацевтика институтида органик химия фанини янада чуқурроқ ўрганиш лозимлигини тақозо этмоқда.

Фармацевтика институтлари учун органик химия бўйича тасдиқланган янги программада ҳам студентларга назарий билимларни чуқурроқ тушунтириш, органик бирикмаларнинг хоссалари уларнинг электрон ва фазовий тузилишига боғлиқлиги ҳақидаги ғояни курс давомида ёритиб бориш кўзда тутилган. Аммо фармацевтика институтлари учун органик химиядан ўзбек тилида дарсликларнинг йўқлиги бу фаннинг ўқитилишини ва студентлар томонидан ўзлаштирилишини анча қийинлаштириб қўйди. Шуни назарда тутган ҳолда ушбу дарслик ёзилиб бунда органик химиянинг назарий асослари А. М. Бутлеров назарияси асосида берилган, муҳим реакциялар механизмига катта эътибор қилинган, атомлар ёки атомлар группаси ўзаро таъсирининг электрон механизмлари ҳақида тушунчалар келтирилган. Органик химия қонуниятлари, асосан, биологик аҳамиятга эга бўлган моддалар ва медицина препаратлари мисолида баён қилинган.

Замонавий органик химияни физикавий усулларсиз ҳеч тасаввур қилиб бўлмайди, шунинг учун ҳам китобда баъзи бир физикавий усуллар (инфрақизил — ИҚ, ультрабинафша — УБ, ядро-магнит резонанси — ЯМР, масс-спектрометрия) ҳақида маълумотлар берилган ва улар бўйича амалий ишлар ўтказиш ҳам кўзда тутилган. Шу боисдан дарсликда юқорида номлари қайд этилган спек-

троскопик усулларнинг моҳияти ва аҳамияти кенгроқ ёритилиб, мураккаб бўлмаган ҳамда оддий тузилган органик моддаларнинг спектрлари изоҳлаб келтирилган.

Қўлёзмани кўриб чиқиб берган фойдали маслаҳатлари учун муаллиф Самарқанд Давлат медицина институти умумий ва биоорганик химия кафедраси мудири, химия фанлари доктори, профессор Қ. А. Асқаров, Тошкент Давлат медицина институти умумий ва биоорганик химия кафедраси мудири, химия фанлари доктори, профессор А. Ғ. Маҳсумов, шу кафедра доцентлари: Ш. У. Абдуллаев, У. А. Болтабоев, Тошкент фармацевтика институти токсикологик химия кафедрасининг мудири профессор Л. Т. Икромов, шу институт органик химия кафедрасининг мудири профессор С. Т. Акромов ва бошқа ўртоқларга ўз миннатдорчилигини билдиради.

Ушбу дарсликдан медицина институтлари студентлари ҳам фойдаланишлари мумкин. Мазкур дарслик ўзбек тилида биринчи марта чоп этилаётганлиги сабабли камчиликлардан ҳоли бўлмаслиги мумкин. Шу сабаб унда учраган камчиликларни кўрсатиб, ўзларининг фикр-мулоҳазаларини билдирган мутахассис ўртоқларга ташаккур айтамиз.

*МУАЛЛИФ*

# КИРИШ

*Органик химия* — органик моддаларни ташкил қилувчи углерод бирикмалари химиясини ўрганувчи фан.

Бошқа фанлар каби органик химия фани ҳам ўз тарихига эга. Органик химиянинг ривожланиши XIX асрнинг 60-йилларидан, яъни А. М. Бутлеров томонидан органик бирикмаларнинг химиявий тузилиши назарияси яратилгандан бошланади. Ана шу даврдан бошлаб органик химия тез суръатлар билан ривожланди ва оламшумул ютуқларга эришди.

## А. М. БУТЛЕРОВНИНГ ОРГАНИК БИРИКМАЛАРНИНГ ХИМИЯВИЙ ТУЗИЛИШ НАЗАРИЯСИ

XIX асрнинг ўрталарига келиб амалий органик химиянинг ривожланиши натижасида кўп экспериментал материаллар тўпланиб қолди. Бинобарин, уларни бирлаштирадиган, умумлаштирадиган ва органик химиянинг келажак ривожланишига йўл очиб берадиган назария керак эди. Бу назарияни рус олими А. М. Бутлеров яратиб, биринчи марта 1861 йили табиётшуносларнинг Германияда бўлиб ўтган съездида маълум қилди. Бу ўринда шуни эслатиб ўтиш керакки, бошқа йирик илмий назариялар каби А. М. Бутлеровнинг бу химиявий тузилиш назарияси ҳам ўз-ўзидан вужудга келмади. Тузилиш назариясининг вужудга келганига қадар ҳам органик химияда назарий тасаввурлар бор эди. Бу назарий тасаввурлар «радикаллар назарияси» ва «типлар назарияси» деб аталган бўлиб, ўша даврдаги табиий манбалардан ажратиб олинган ёки синтезланган моддаларнинг тузилишини тушунтириб беришга ожизлик қилиб қолган эди.

Шу вақтга келиб Кекуле (1857) углероднинг тўрт валентлигини, Купер (1857) эса углерод атомларининг ўзаро бирикиб занжир ҳосил қилишини исботлаб берди.

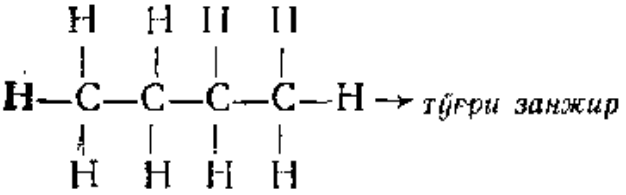
Юқорида кўрсатиб ўтилган химия фанининг ютуқларига материалистик нуқтаи назардан ёндашган А. М. Бутлеров 1861 йили органик бирикмалар тузилишининг илмий назариясини баён этди. *Мазкур назария атом ва молекулалар моддаларнинг реал мавжуд* бўлган қисмидир, атомлар молекулада ўзаро маълум тартибда бириккан ва уларнинг бирикиш тартибини химиявий усуллар ёрдамида исботлаш мумкин, деган хулосаларга асосланади. А. М.

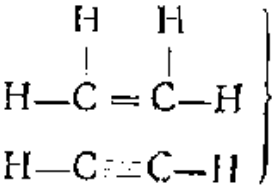
Бутлеровнинг органик бирикмаларнинг химиявий тузилиш назарияси қуйидагича таърифланади: *«Мураккаб заррачанинг табиати унинг таркибига кирувчи заррачаларнинг табиатига, уларнинг миқдори ва химиявий тузилишига боғлиқ»*. Ушбу назариядан келиб чиқадиган хулосалар қуйидагилардан иборат:

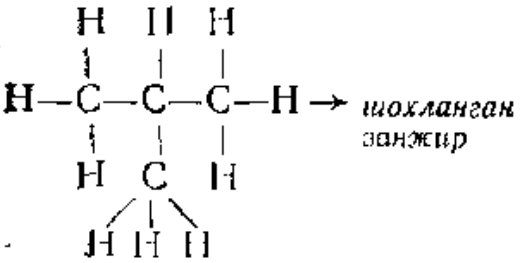
1. Органик моддалар молекуласидаги ҳамма атомлар бир-бири билан маълум изчилликда боғланган, бунда уларнинг бир-бири билан бирикиши учун химиявий мойилликнинг муайян қисми сарфланади.

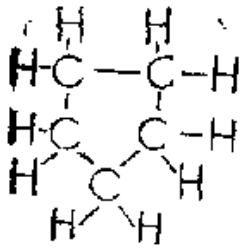
Молекулада атомларнинг бирикиш тартибини ва улар боғларининг табиатини А. Б. Бутлеров *химиявий тузилиш* деб атади.

Углерод атомларининг занжирлари очиқ ёки циклик ҳолда бўлиши, бир-бири билан бирикаётганида эса биттадан, иккитадан ёки учтадан мойиллик бирлиги сарфланиши мумкин:



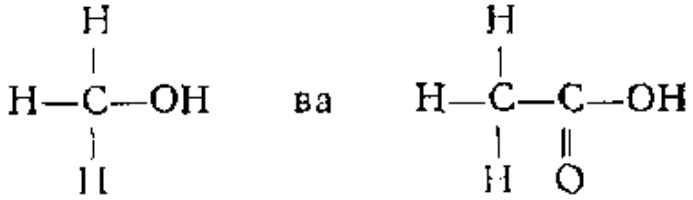
*Углерод атомлари ёпиқ халқали занжир ҳосил қилган*

2. Моддаларнинг химиявий хоссалари молекуланинг таркибига ва химиявий тузилишига боғлиқ. Химиявий тузилишнинг бу қоидаси изомерия ҳодисасини тушунтириб беради.

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

4. Мазкур модданинг хоссасини ўрганиб, молекуласининг тузилишини аниқлаш ва унинг тузилишини ва хоссасини ҳам акс эттирадиган маълум бир формула билан ифодалаш мумкин.

5. Молекула таркибига кирган функционал группанинг хоссаси ўзгармас бўлмасдан, балки шу группа бириккан атом ёки атомлар группасининг таъсирида ўзгаради:




А. М. Бутлеровнинг органик бирикмаларнинг химиявий тузилиш назарияси органик химияни ривожлантиришда катта аҳамиятга эга бўлди. Чунки мазкур назария билан қуролланган ҳар бир химик бу ҳақда илмий тафаккур юрита олади ва синтез қилинаётган моддаларнинг структурасини олдиндан билади. Бу назариядан бутун дунё органик химиклари ҳозирга қадар кенг фойдаланиб келмоқдалар.

Бу назариянинг ривожланиши ва бойишида А. М. Бутлеровнинг шогирдлари ва издошлари В. В. Марковников, А. М. Зайцев, Е. Е. Вагнер, А. Е. Арбузов ва бошқалар катта ҳисса қўшдилар.

Органик бирикмаларнинг хоссаси уларнинг электрон ва фазовий тузилишига ҳам боғлиқ эканлиги энди бизга маълум. Шунга кўра А. М. Бутлеровнинг химиявий тузилиш назариясининг ҳозирги замон таърифини қуйидагича ифодалаш мумкин: *«Мураккаб заррачанинг химиявий табиати унинг таркибига, химиявий, электрон ва фазовий тузилишига боғлиқ».*

## ОРГАНИК БИРИКМАЛАРНИНГ КЛАССИФИКАЦИЯСИ

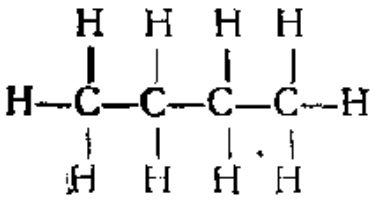
Органик бирикмаларнинг ҳаддан ташқари кўплиги ва хилма-хиллиги улар учун аниқ илмий классификация бўлишини талаб қилади. Органик бирикмаларнинг ҳозирги замон классификацияси органик бирикмаларнинг химиявий тузилиш назариясига асосланган.

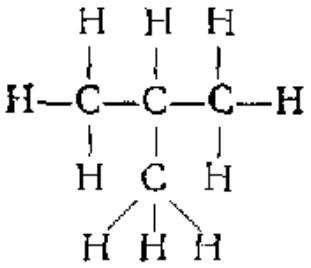
Органик бирикмалар углерод скелети бўйича ҳамда молекуладаги функционал группалар бўйича классификация қилинади.

### Органик бирикмаларни углерод скелети бўйича классификациялаш

Углерод атомларининг молекулада жойлашишига қараб ёки уларнинг ҳосил қилган скелетларига қараб органик бирикмалар учта асосий группага бўлинади:

1. *Алициклик бирикмалар.* Бу группага кирган бирикмалар ёғ қатори бирикмалари ёки алифатик бирикмалар деб ҳам аталади. Бу группага очиқ занжирли углерод скелетига эга бўлган моддалар киради, масалан:

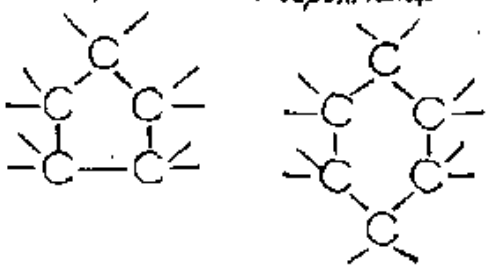




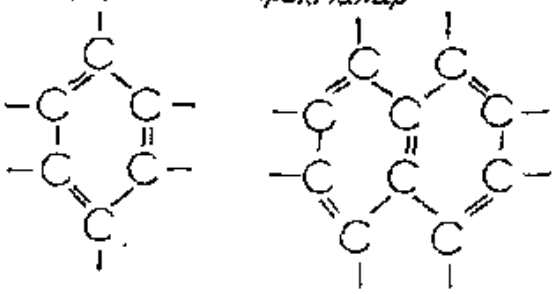
Бу группага ёғлар ҳам кирганлиги учун илгари ёғ қатори бирикмалари деган ном берилган эди ва бу ном ҳозирда ҳам ишлатилади.

2. *Карбоциклик бирикмалар.* Бу бирикмаларда углерод атомлари цикл ёки ҳалқа ҳосил қилган ҳолда бўлади. Улар, ўз навбатида, иккига бўлинади:

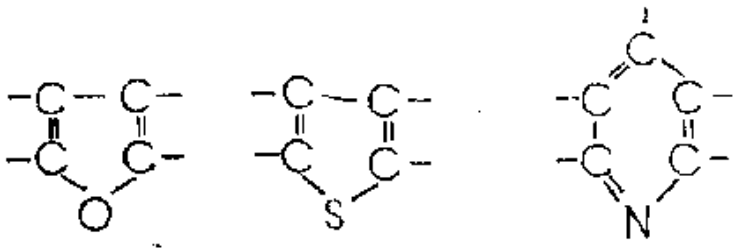
а) *Алициклик бирикмалар*



б) *Ароматик бирикмалар*



3. *Гетероциклик бирикмалар.* Бу синфга молекуласида углероддан бошқа элемент атомлари (гетероатом) ҳам бўладиган ҳалқасимон бирикмалар киради. Одатда, гетероатом ролини азот, олтингугурт ва кислород бажаради.



## Органик бирикмаларни молекуладаги функционал группалар бўйича классификациялаш

Органик бирикмаларнинг химиявий хусусиятлари уларнинг таркибига кирувчи атомлардан ташкил топган группаларнинг хусусиятларига боғлиқ. Молекуладаги бу группалар функционал группалар деб аталади. Масалан, молекулада гидроксил — «ОН» функционал группа бўлса модда спирт, карбоксил — «СООН» функционал группа бўлса модда кислота, амин — «$NH_2$» функционал группа бўлса модда асос хусусиятига эга бўлади ва ҳоказо. Функционал группалар, одатда, модданинг химиявий хоссасини белгилайди.

Юқоридаги учта асосий группа (алифатик, карбоциклик, гетероциклик) *бирикмаларнинг битта ёки бир неча водород атоми* тегишли функционал группага алмашиниши натижасида янги синф бирикмалари олинади. Шунга кўра органик бирикмалар қуйидаги синфларга бўлинади:

1). Углеводородлар.

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

3). Спиртлар — молекуласида гидроксил группа бўладиган бирикмалар.

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

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

6). Карбон кислоталар — молекулаларида карбоксил группа (—СООН) бор бирикмалар.

7). Функционал группасида азот атоми бор ҳосилалар. Уларга бирламчи, иккиламчи ва учламчи аминлар, нитриллар, нитробирикмалар, азобирикмалар ва диазобирикмалар киради.

Кейинги бобларда ҳар қайси синфга оид бирикмаларни алоҳида-алоҳида кўриб чиқамиз.

## ОРГАНИК БИРИКМАЛАРНИНГ НОМЕНКЛАТУРАСИ

Маълумки, органик моддаларни номлашнинг асосида ётадиган умумий қонун-қоидаларни тушуниб, органик бирикмаларнинг номенклатурасини мукаммал билиб олмаслик органик химия курсини тўлиқ ўрганишда анчагина қийинчиликлар туғдиради.

Органик бирикмаларнинг номенклатураси — классификация билан узвий боғланган номлар системасидир. Химия фани ривожининг дастлабки даврида моддаларни уларнинг ҳар хил белгилари: физикавий ҳолати, олиниш усули ва табиатда учрашига қараб классификация қилганлар ва атаганлар. Вино спирти, лимон кис-

лотаси, шакар қамиши ва бошқалар шулар жумласидандир. Баъзи моддалар мутлақо тасодифий номлар билан аталар эди. Моддаларнинг бу номлари тарихий ёки тривиал номлар деб аталиб, уларнинг кўпчилиги ҳозиргача қўлланиб келинмоқда. Масалан, чумоли кислотаси биринчи марта чумолилардан ажратиб олингани учун чумоли кислотаси, шалдироқ кислота ва унинг тузлари портлаш хоссасига эга бўлгани учун шалдироқ кислота деб аталган. Моддаларни аташнинг бу усули *тарихий* ёки *тривиал номенклатура* (ТН) деб аталади.

Ҳозирги вақтда ҳам химиявий тузилиши ҳали аниқланмаган алкалоидлар, антибиотиклар, гормонлар ва бошқаларни аташда олимлар тарихий номенклатурадан фойдаланмоқдалар. Тарихий номенклатуранинг афзаллиги — унинг аниқлиги ва қулайлигидадир. Аммо органик модда кўп сонли изомерларга эга бўлганда бу номенклатураки қўллаб бўлмайди.

Органик бирикмаларни классификациялашнинг янги системаларининг яратилиши бу бирикмаларни аташнинг янги усуллари пайдо бўлишига олиб келди. Утган асрнинг 60-йилларидаёқ моданинг номи унинг химиявий тузилишини ифодалайдиган р а ц и о н а л (лотинча сўз ratio — ақл, идрок) н о м е н к л а т у р а яратилди. Рационал номенклатура — РН бўйича ҳар қандай органик бирикма шу бирикмани ўз ичига оладиган гомологик қатор биринчи намояндасининг ҳосиласи деб қаралади. Масалан, этан $CH_3$—$CH_3$ алканларнинг гомологик қаторига киради ва шу қаторнинг биринчи намояндаси метаннинг ҳосиласи деб қаралиб, РН бўйича м е т и л м е т а н деб аталади.

Бироқ молекуланинг тузилиши мураккаблашган сари РН ни қўллаш имконияти камайиб борди. XIX асрнинг иккинчи ярмида химия фанининг, шу жумладан органик химиянинг, тез суръатлар билан ривожланиши мураккаб тузилган органик бирикмалар сонининг йил сайин ошиб боришига олиб келди. Натижада, РН замон талабига жавоб бера олмай қолди, органик бирикмаларнинг систематик (илмий, халқаро) номенклатурасини яратиш зарур бўлиб қолди.

1892 йили Швейцариянинг пойтахти Женева шаҳрида химиявий жамиятлар намояндаларининг Халқаро конгресси бўлиб, унда систематик номенклатура — СН қабул қилинди. Бу номенклатура яна Х а л қ а р о н о м е н к л а т у р а — ХН ёки Ж е н е в а н о м е н к л а т у р а с и — ЖН деб ҳам аталади.

Кейинчалик Женева номенклатураси етарли даражада пухта ишлаб чиқилмагани маълум бўлди ва 1924 йилдан бошлаб уни такомиллаштириш бошланди.

1930 йилда Назарий ва амалий химия Халқаро Иттифоқининг Льеже шаҳрида бўлиб ўтган X конференциясида органик бирикмалар номенклатурасининг янги қоидалари қабул қилинди ва бу янги номенклатура Л ь е ж е н о м е н к л а т у р а с и деб номланди. Льеже номенклатураси Женева номенклатурасига жуда ўхшаш бўлиб, улар ўртасида бирмунча умумийлик бор эди. Бироқ, Льеже номенклатурасида нуқсонлар, камчиликлар бўлганлиги сабабли,

бу номенклатура кенг тарқалмади ва кўпчилик томонидан эътироф этилмади.

Ягона, умумий, ҳаммага маъқул бўладиган Халқаро номенклатура яратиш мақсадида 1947 йили Лондонда соф ва амалий химия Халқаро Иттифоқи (International Union of Pure and Applied Chemistry—IUPAC) нинг кенгаши бўлиб, унда мавжуд номенклатураларни қайта кўриб чиқиш ва янги Халқаро қоидаларни ишлаб чиқиш ҳақида қарор қабул қилинди. 1957 йили «Органик бирикмалар номенклатураси қоидалари, ИЮПАК 1957 йил» чоп этилди. Бир неча йилдан кейин, яъни 1965 йили яна қўшимча қоидалар нашр қилинди. Бу қоидалар ҳар бир тур бирикмалар учун аташнинг қатор усулларини тавсия этади. ИЮПАК қоидаларини ишлаб чиқиш ҳали тугалланган йўқ, аммо ҳозирнинг ўзидаёқ ИЮПАК қоидалари 300 бетдан ортиқроқ ҳажмдаги китобдан иборатдир. *ИЮПАК қоидалари — янги номенклатура бўлмай, балки амалда* ишлатилаётган номенклатураларни тартибга солиш қоидаларининг ҳамда ҳозирги вақтда қўлланилаётган номларни тузиш усулларининг мажмуасидан иборат.

*Ушбу дарсликда биз органик бирикмаларни аташда, асосан,* ИЮПАК қабул қилган рационал, Халқаро ўринбосарли (ХЎН) ва радикал-функционал номенклатура (РФН) *лардан фойдаланамиз.* Халқаро ўринбосарли номенклатура яна Систематик номенклатура — СН, *Халқаро номенклатура* — ХН *деб ҳам аталади. Органик* бирикмаларнинг номларини ИЮПАК нинг систематик номенклатураси бўйича тузишда органик радикал, бошланғич структура, характеристик группа, ўринбосар каби тушунчалардан фойдаланилади.

О р г а н и к р а д и к а л — органик молекуланинг қолдиғи бўлиб, у молекуладан бир ёки бир неча водород атомларини чиқариб юбориш натижасида ҳосил бўлади. Масалан, алканларнинг *дастлабки иккита гомологлари — метан ва этандан биттадан водород* атоми чиқариб юборилса, *бир валентли радикаллар* — метил $CH_3$— ва этил $CH_3CH_2$— ёки $C_2H_5$— ҳосил бўлади. Бензол $C_6H_6$ дан битта водород атоми чиқариб юборилса фенил радикали $C_6H_5$—, *толуол* $C_6H_5 — CH_3$ *дан эса бензил радикали* $C_6H_5—CH_2$— ҳосил бўлади ва ҳоказо.

Б о ш л а н ғ и ч с т р у к т у р а — номланаётган бирикманинг асосида ётадиган химиявий структурадир. Масалан, ациклик бирикмаларда *а с о с и й у г л е р о д з а н ж и р*, карбоциклик ва гетероциклик бирикмаларда эса ҳ а л қ а бошланғич структура деб қаралади. Умуман олганда бошланғич структура — бирикманинг энг кўп сонли катта характеристик группалар бириккан қисмидир.

Х а р а к т е р и с т и к г р у п п а — бошланғич структура билан боғланган ёки унинг таркибига қисман кирган функционал группадир.

У р и н б о с а р — бошланғич структурага бириккан функционал группа *ёки углеводород радикалидир.*

Халқаро ўринбосарли номенклатура асосида бошланғич структурани танлаб олиш ётади. Модданинг номи мураккаб сўз каби

тузилиб, у ўзакдан (бошланғич структуранинг номи), тўйинмаганлик даражасини (қўш ёки уч боғлар) ифодалайдиган суффикслардан, ўринбосарларнинг характерини, сонини, ўрнини кўрсатадиган перификс (олд қўшимча) лардан иборат бўлади.

Ўринбосарлар икки турга бўлинади: 1) углеводород радикаллари ва фақат олд қўшимчалар билан кўрсатиладиган углеводород қолдиғи бўлмаган характеристик группалар (1-жадвал); 2) ёки олд қўшимча, ёҳуд сўз ясовчи қўшимча билан кўрсатиладиган характеристик группалар. Бу тур ўринбосарлар учун каттализ тартиби мавжуддир (2-жадвал).

Органик бирикманинг номини тузишда қуйидаги қоидаларга риоя қилинади:

1. Катта характеристик группани аниқлаш. Бу группалар 2-жад-

1-жадвал

**Фақат олд қўшимчалар билан кўрсатиладиган углеводород қолдиғи бўлмаган баъзи бир характеристик группалар**

| Группа | Олд қўшимча |
|---|---|
| —Br, —J, —F, —Cl | Бром-, йод-, фтор-, хлор- |
| —OR | Алкокси- |
| —SR | Алкилтио- |
| $-NO_2$ | Нитро- |

2-жадвал

**Олд қўшимча ёки сўз ясовчи қўшимча билан кўрсатиладиган характеристик группаларнинг каттализ тартиби**

Каттализнинг камайиши ↓

| Функционал группа | Олд қўшимча | Суффикс |
|---|---|---|
| —(C)OOH* | — | кислота |
| —COOH | карбокси- | карбон кислота |
| $-SO_3H$ | сульфо- | сульфон кислота (сульфокислота) |
| —(C)≡N | — | -нитрил |
| —(C)(=O)H | оксо- | -аль |
| =(C)=O | оксо- | -он |
| —OH | окси- | -ол |
| —SH | меркапто- | -тиол |
| $-NH_2$ | амино- | -амин |

* Қавсга олинган углерод атоми углерод занжирининг таркибига киради.

валда катталикнинг камайиши тартибида юқоридан пастга қараб келтирилган.

2. Бошланғич структурани (асосий углерод занжирини, асосий циклик структурани) аниқлаш.

3. Бошланғич структура атомларини номерлаш. Бунда катта характеристик группа энг кичик номерга эга бўлиши керак.

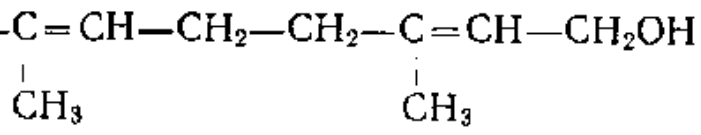
4. Бошланғич структура ва катта характеристик группа номларини аниқлаш. Бошланғич структуранинг тўйинганлик даражаси қуйидаги сўз ясовчи қўшимчалар билан ифодаланади: ан — углерод скелетининг тўйинганлигини, ен — қўш боғнинг, ин — уч боғнинг мавжудлигини кўрсатади.

5. Ўринбосарларни номлаш.

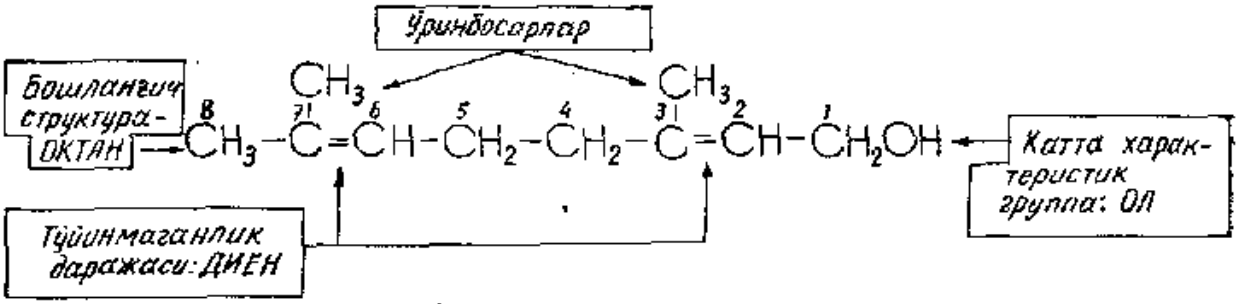
Бирикмаларни номлашда ҳар бир ўринбосарнинг ва ҳар қайси каррали богнинг ҳолати шу ўринбосар бириккан углерод атомининг номери билан кўрсатилади. Рақамлар олд қўшимчалар олдига ва сўз ясовчи қўшимчалардан кейин қўйилиб, улар бир-биридан вергул билан, бирикманинг номидан эса чизиқча билан ажратилади. Агар бирикмада бир нечта бир хил ўринбосарлар ёки каррали боғлар бўлса, у ҳолда тегишли белги олдига *ди-, три-, тетра-* ва бошқа кўпайтирувчи олд қўшимчалар қўйилади. Ниҳоят, яна шуни айтиб ўтишимиз лозимки, радикаллар ва катта бўлмаган функционал группаларнинг номларини алфавит тартибида номлаганда, ўринбосар олдидаги олд қўшимчанинг бош ҳарфи эмас, балки ўринбосар номининг бош ҳарфи ҳисобга олинади. Масалан, «диэтил» алфавит тартибда «метил» дан кейин туради.

Органик бирикмаларни юқоридаги қоидаларга риоя қилган ҳолда номлашга бир неча мисоллар келтирамиз.

**1-мисол.** Гераниол деб аталадиган ва қуйидаги тузилишга эга бўлган органик бирикмани халқаро ўринбосарли номенклатура бўйича номлаймиз:

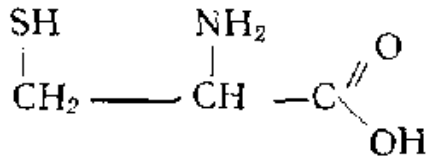


Тузилиш формуласидан кўриниб турибдики, гераниол молекуласининг таркибига иккита қўш боғ ва катта характеристик группа бўлган ОН— группа киради (2-жадвалга қаранг). Саккизта углерод атомидан тузилган занжир гераниолнинг бошланғич структураси бўлади. У катта характеристик группа (ОН-группа) ва иккита қўш боғни (С—2 ва С—6) сақлагани учун «диен-2,6-ол-1» (октандаги «ан» ўрнига) қўшимчаси қўшилади ва бирикманинг номига С—3 ва С—7 лардаги иккита метил группанинг номи «3,7-диметил» олд қўшимчаси тарзида қўшилади. Шундай қилиб, гераниол халқаро ўринбосарли номенклатура бўйича 3,7-диметилоктадиен-2,6-ол-1 деб аталади. Бу номнинг ҳосил бўлишини қуйидаги схема бўйича ифодалаш мумкин.



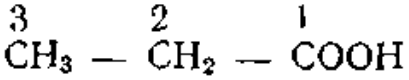

*3,7 – Диметилоктадиен-2,6-ол-1*

**2-мисол.** Медицинада катаракта деб аталадиган кўз касаллигини даволашда ишлатиладиган цистеин қуйидаги тузилиш формуласига эга:

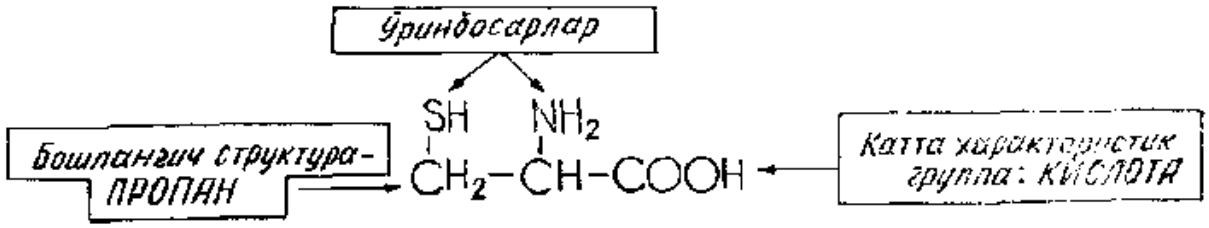


Бирикмани халқаро ўринбосарли номенклатура бўйича номлаймиз.

Бу бирикмада катта характеристик группа карбоксил — COOH-дир. Цистеинда учта углерод атомли занжир бошланғич структура бўлади. Бошланғич структура катта характеристик группа билан бирикиб, пропан кислотани ҳосил қилади:

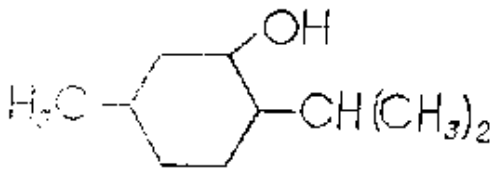


Қичик характеристик группалар алфавит тартибида номланишини ҳисобга олган ҳолда цистеинни 2-амино-3-меркаптопропан кислота деб номлаш мумкин. Бу номнинг ҳосил бўлиши қуйидаги схема бўйича ифодаланади:




*2-Амино-3-меркаптопропан кислота*

**3-мисол.** Ялпиз ўсимлигининг эфир мойидан ажратиб олинадиган ва медицинада ишлатиладиган ментол қуйидаги тузилиш формуласига эга.

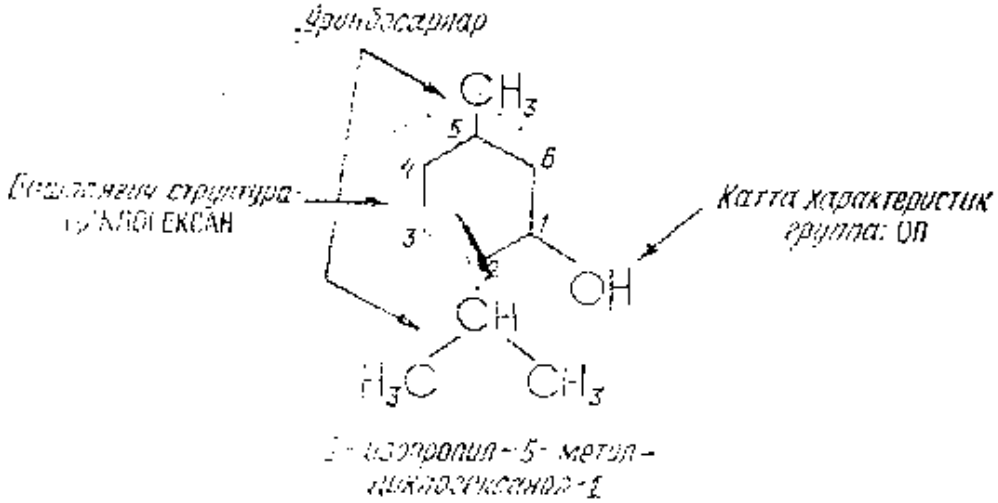


Бу бирикмани халқаро ўринбосарли номенклатура бўйича номлаймиз.

Бу бирикмада катта характеристик группа гидроксил — ОН дир. Бошланғич структура — циклогексан ҳалқаси, катта характеристик группа билан бирикиб циклогексанолни ҳосил қилади:



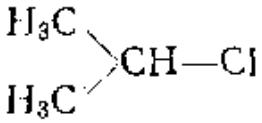
Кичик характеристик группалар алфавит тартибида номланишини ҳисобга олган ҳолда ментолни 2-изопропил-5-метилциклогексанол-1 деб номлаш, бу ном ҳосил бўлишини эса қуйидаги схема бўйича ифодалаш мумкин.



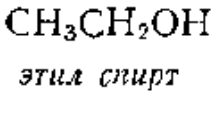

## Радикал-функционал номенклатура

Радикал-функционал номенклатура — РФН нинг имкониятлари ва қўлланиши ўринбосарли номенклатурага нисбатан анчагина чекланган бўлиб, бу номенклатурадан асосан энг оддий моно- ва бифункционал бирикмаларни номлашда фойдаланилади. Ҳозирги вақтда галогенли ҳосилалар, спиртлар, оддий эфирлар, тиоэфирлар, аминлар ва кетонларни аташда радикал-функционал номенклатурадан фойдаланилмоқда.

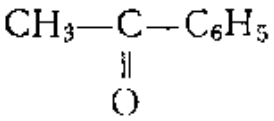
Агар органик бирикма фақат битта характеристик группа сақласа, бундай модданинг номи углеводород радикали ва характеристик группа номларининг қўшилишидан ҳосил бўлади. Масалан:



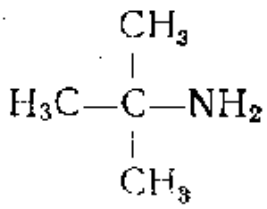
*изопропил хлорид*



*этил спирт*

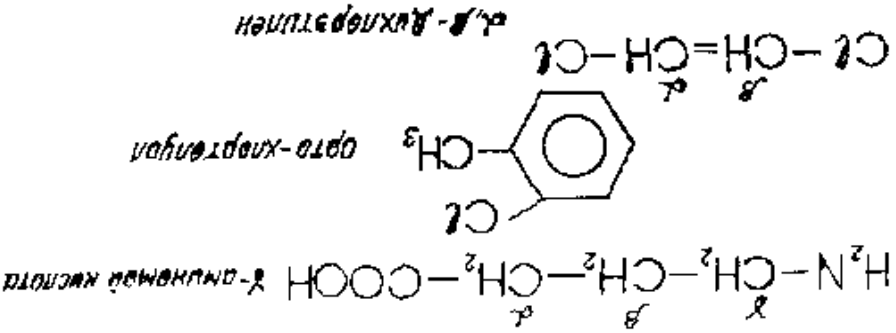


*метилфенил кетон*

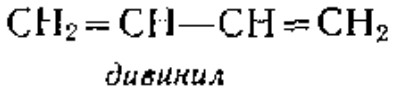


*учламчи бутиламин*

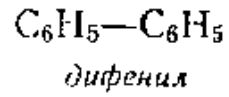
Мураккаб бирикмаларни аташда, худди Халқаро ўринбосарли номенклатурадаги каби, бошланғич структура топилади. Бироқ бу ерда бошланғич структурани танлаш ихтиёрий — тривиал номга эга бўлган исталган бирикма бошланғич структура бўлиши мумкин. Халқаро ўринбосарли номенклатурадаги каби ўринбосарларни олд қўшимчалар тарзида кўрсатилади. Ўринбосарларнинг жойлашган ҳолати рақамлар, *орто-*, *мета-*, *пара-* каби олд қўшимчалар ёки α, β, γ, δ каби грек ҳарфлари билан белгиланади. Масалан:



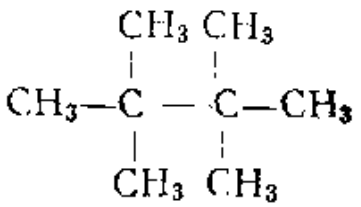
Симметрик тузилган органик бирикмаларни аташда тегишли радикал номи олдига *ди-* олд қўшимчаси қўйилади. Масалан:



*дивинил*

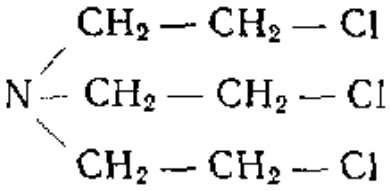


*дифенил*



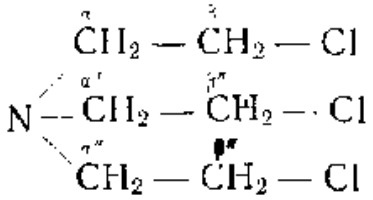
*ди-учламчи-бутил*

Органик бирикмани радикал-функционал номенклатура бўйича аташни қуйидаги мисолда кўриб чиқамиз. «Антинсорнатикум» номли суртма дорининг таъсир кўрсатувчи моддаси «азотли иприт» дир. «Азотли иприт» эса қуйидагича тузилган:



Бу бирикма радикал-функционал номенклатура бўйича қуйидагича номланади. Органик бирикма синфининг номи характеристик

группанинг мавжудлиги билан аниқланади. «Азотли иприт» да азот атоми учта радикал билан боғланган бўлиб, учламчи аминларга мос келади. Юқорида айтилганидек, радикал-функционал номенклатурада радикалдаги ўринбосарларни белгилаш учун грек ҳарфларидан фойдаланилади. Функционал группа билан бевосита боғланган углерод атоми α (альфа), кейингиси β (бета), *ундан кейингиси γ (гамма) ва ҳоказо ҳарфлар билан* белгиланади:



«Азотли иприт» даги ҳар учала этил радикалининг β-углерод атомларида ўринбосар хлор бўлиб, унинг ҳолати мос равишда β, β′, β″ билан белгиланади. Радикаллар ва улардаги ўринбосарларнинг миқдори кўпайтирувчи олд қўшимча *-три* билан ифодаланади.

Шундай қилиб, радикалларнинг номи — β, β′, β″ — трихлорэтил билан органик бирикма синфининг функционал номи — аминни қўшиб «азотли иприт» нинг радикал-функционал номенклатура бўйича номини ҳосил қиламиз. Демак, «азотли иприт» радикал-функционалли номенклатура бўйича β, β′, β″-трихлорэтиламин деб номланади.

Юқорида баён этилган номенклатура қоидалари органик бирикмаларнинг конкрет синфлари ва уларнинг айрим намояндаларини номлашни ўрганишда доимий қўлланма бўлиб хизмат қилади. Номенклатуранинг умумий қоидаларини билиш провизорлар учун катта ва муҳим аҳамиятга эга, чунки кўп сонли дори моддаларнинг номи шу қоидалар асосида тузилади. Провизорлик ихтисосининг кундалик фаолияти эса дори моддалар билан чамбарчас боғлангандир.

## I боб. ОРГАНИК МОДДАЛАРНИ УРГАНИШ

Органик моддаларни ўрганиш қуйидаги босқичларда изчиллик билан амалга оширилади:

а) органик моддани ажратиб олиш ва тозалаш;

б) модданинг таркибидаги элементларни аниқлаш;

в) элементларнинг нисбий миқдорини топиш йўли билан модданинг эмпирик ва молекуляр формулаларини топиш;

г) физик-химиявий усуллар билан модданинг тузилишини аниқлаш;

д) модданинг тузилиш формуласини синтез қилиб исботлаш.

Бу босқичлардан дастлабки учтаси охирги йилларда ўзбек тилида чоп этилган органик химия дарсликларида тўлиқ баён этил-

ганлиги туфайли бу масалалар устида тўхтаб ўтирмаймиз ва органик бирикмалар тузилишини ўрганишда қўлланиладиган физикавий усулларни баён этамиз.

## ОРГАНИК БИРИКМАЛАРНИНГ ТУЗИЛИШИНИ УРГАНИШДА ҚЎЛЛАНИЛАДИГАН ЗАМОНАВИЙ ФИЗИКАВИЙ УСУЛЛАР

Ҳозирги вақтда органик моддаларнинг тузилишини аниқлашда физикавий усуллардан кенг фойдаланилмоқда. Бу усуллар тез бажарилади, шунингдек текшириш учун оз миқдордаги модда кифоя қилади.

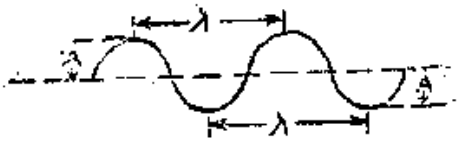
Ўсимлик ва ҳайвон организмларидан жуда ҳам оз миқдорда ажратиб олинадиган табиий бирикмаларнинг тузилишини ўрганишда физикавий усулларнинг аҳамияти жуда каттадир. Физикавий усуллар билан моддалар тузилишини химиявий усуллар ёрдамида текшириш мутлақо мумкин бўлмаган хусусиятлари (конформация, конфигурация, стереохимия, химиявий боғлар табиати) аниқланади.

Озгина таъсир натижасида ҳам бузилиб қоладиган жуда беқарор мураккаб моддаларни ўрганишда физикавий усуллар ниҳоятда зарур, чунки улар, химиявий усуллардан фарқли ўлароқ, кўпинча текширилаётган моддаларни ўзгартирмайди.

Органик моддалар, шу жумладан, доривор моддаларнинг тозалиги ва тузилишини текширишда замонавий физикавий усуллардан спектроскопия усулларининг тобора кенг жорий этилиши бўлажак доришунос мутахассислардан бу усуллар ҳақида асосий тушунчага эга бўлишларини тақозо этади. Шунинг учун ҳам биз, биринчи навбатда, спектроскопик усуллар ҳақида тўхталиб ўтамиз.

### Электромагнит тўлқинлар спектри

Ҳозирги замон тасаввурларига кўра ёруғлик ҳам заррача, ҳам тўлқин хусусиятига эга, яъни ҳар қандай нур сув юзасидаги тўлқинлар каби тарқалади. Тўлқинлар — тўлқин узунлиги λ (ламбда), тўлқин баландлиги (амплитудаси) А ва шу тўлқинининг тарқалиш тезлиги С каби катталикларга эга.




Ариқ сувидаги тўлқинлар узунлиги унча катта бўлмагани ҳолда океан ва денгизлар юзасидаги тўлқинлар узунлиги бир неча ўн метрга етади. Тўлқин тарқалаётган жойдан сал нарироқда бир нуқтани белгилаб, шу нуқтадан бир секундда ўтган баландликлар ёки чуқурликлар (бошқача қилиб айтганда тебранишлар) сони аниқланса, тўлқин частотаси ν (ни) топилган бўлади. Частота бирлиги қилиб г е р ц қабул қилинган. Бир герц секундига бир тебранишдир.

Тўлқин тезлиги (С), узунлиги (λ) ва частотаси (ν) орасида ўзаро боғланиш мавжуд бўлиб, бу боғланиш қуйидаги формула билан ифодаланади:

$$\lambda = \frac{C}{\nu} \quad \text{ёки} \quad C = \lambda \cdot \nu \ (1).$$

Ёруғлик ва электромагнит тўлқинлар учун С ўзгармас катталик ($C = 300000$ км/с). Демак, биринчи тенгламанинг чап томони ўзгармаслиги ҳисобга олинса, λ билан ν ўртасидаги боғланиш келиб чиқади. Бу тенгламага мувофиқ тўлқин узунлиги ва частотаси тескари пропорционал бўлиб, λ ошса ν камаяди.

**Ёруғлик — кўзга кўринадиган нур.** Бундан ташқари, инсон кўзи сезмайдиган рентген, ультрабинафша, инфрақизил ва радио тўлқинлар ҳам мавжуд. Нурларнинг барча турлари электромагнит тўлқинлар деб аталади. Турли хил нурлар тўлқин узунликларини ортиб бориш тартибида жойлаштирилса, электромагнит спектр ҳосил бўлади. Бу спектр тўлқин узунлиги бир неча юз километр бўлган паст частотали тўлқин (ўзгарувчан ток) билан бошланиб, тўлқин узунлиги сантиметрнинг юз миллиондан бир улушига тенг бўлган гамма (радиоактив) нурлар билан тугайди. Қуйида электромагнит спектрнинг физикавий усулларда қўлланадиган соҳалари келтирилган (1-расм).

| Тўлқин узунлиги | 10 $^{3}_{\text{нм}}$ | 10нм | 400нм | 800нм | 300мкм | 300мм | 20 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Спектрал соҳа | Рентген нурлар | Ультрабинафша нурлар | Кўзга кўринадиган нурлар | Инфрақизил нурлар | Микротўлқинли нурлар | Қисқа радиотўлқинлар | |
| Кузатилаётган ютилиш спектри | | Электрон спектр | | ИҚ-спектр | | ЯМР-спектр ЭПР-спектр | |

1-расм. Электромагнит спектр соҳалари.

Электромагнит спектрдаги ҳар қандай нур муайян энергияга эга бўлади, яъни ҳар қандай нур ўзида маълум миқдорда энергия ташийди. Бу энергия нур частотаси билан боғлиқ бўлиб, унинг миқдори Планк формуласи асосида ҳисобланади:

$$E = h \cdot \nu$$

h — Планк доимийси, $6{,}62510^{-34}$ Дж. $Гц^{-1}$ га тенг;
ν — частота.

Формуладан кўриниб турибдики, нур энергияси унинг частотасига пропорционалдир.

Моддага туширилган нур ундан ўтиб кетиши ёки ютилиши мумкин. Нур ютилганда модда молекуласи турли ўзгаришларга учрайди. Бу ўзгаришларнинг характери нурнинг табиатига ва моддаанинг тузилишига боғлиқ. Энг қисқа тўлқинли гамма (радиоактив) нурлар ядроларнинг энергетик ҳолатини ўзгартиради (гамма-

резонанс спектроскопия). Гамма нурларга нисбатан узунроқ тўлқин узунлигига эга бўлган рентген нурлари атомларнинг ички, ядрого яқин, қаватларидаги электронлар энергиясини ўзгартиради (рентгеноспектроскопия). Ультрабинафша ва кўзга кўринадиган нурлар таъсирида молекула ва атомлар валент электронларининг энергетик ҳолатлари ўзгаради (УБ- ва электрон спектрлар). Инфрақизил нурлар эса молекуладаги атомларни тебрантиради (ИҚ- ёки тебранма спектрлар).

Радиотўлқинлар эса, ядро ва электрон спинларининг энергетик ҳолатини ўзгартиради (ЯМР- ва ЭПР- спектроскопия).

Аниқланаётган модда томонидан электромагнит тўлқинларнинг танлаб ютилишини ўлчашга асосланган физикавий усуллар — *спектроскопик усуллар* дейилади. Электромагнит тўлқинлар спектрининг қайси қисмида ютилиш содир бўлаётганлигига қараб спектроскопия икки асосий қисмга бўлинади:

1. Оптик нурларнинг ютилишига асосланган оптик спектроскопия ультрабинафша (УБ) ва инфрақизил (ИҚ) спектроскопиядан иборат.

2. Радиотўлқинларнинг ютилишига асосланган радиоспектроскопия — ядро магнит резонанси (ЯМР) ва электронлар парамагнит резонанси (ЭПР) спектроскопиядан ташкил топган.

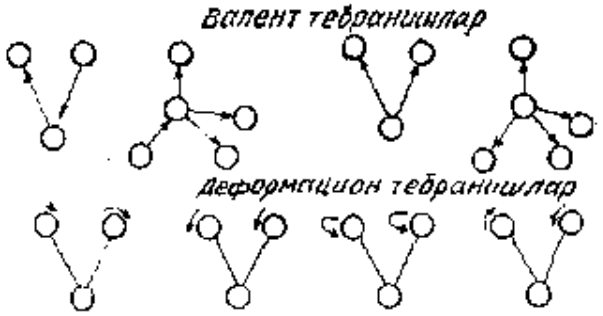
Қуйида биз ИҚ- спектроскопия устида муфассалроқ, қолган спектроскопик усуллар ҳақида эса қисқача тўхталиб ўтамиз.

## ИҚ- спектроскопия

Моддага электромагнит нур таъсир этганда молекуланинг энергияси ортади ва модда «ҳаяжонланган» ҳолатга ўтиб қолади. Одатда, модда оптик спектр соҳасига мувофиқ келадиган энергия ютса, унинг айланма, тебранма ва валент электронлари энергияси ортади. Айланма энергия молекуланинг айланма ҳаракатидан вужудга келади. Тебранма энергия молекуладаги атомларнинг бир-бирига нисбатан тебранишидан ҳосил бўлади. Шуни унутмаслик керакки, молекула ва ундаги атомларнинг айланма-тебранма ҳаракатлари одатдаги шароитда ҳам мавжуд бўлиб, бу нормал ҳолатдаги ҳаракат, унга мос келадиган энергия нормал айланма ва тебранма энергия дейилади. Молекулага нур энергияси берилса, унинг айланма ва тебранма ҳаракати кучаяди, шунга мувофиқ равишда энергияси ҳам ортади. Берилган энергияга ҳамда модда табиатига қараб айланма ва тебранма ҳаракат кучайиши ёки сусайиши мумкин. Бунда молекула нормал тебранма (ёки айланма) энергияли ҳолатдан «ҳаяжонланган» тебранма (ёки айланма) энергияли ҳолатга (ёки поғонага) ўтади. Молекулада бир нечта айланма ва тебранма энергия поғоналари бор деб қаралади. Бошқача айтганда, нур энергияси таъсирида молекула ўтиши мумкин бўлган айланма ва тебранма ҳолатлар анчагина. Молекуланинг айланма энергиясини ошириш учун анча кичик миқдордаги энергия етарли. Бу энергия оптик спектрнинг тўлқин узунлиги катта бўлган инфрақизил нурлар соҳасига мувофиқ ке-

*лади. Молекуланинг айланма спектрлари унча аҳамиятли эмас.* Молекуланинг тебранма энергиясини ошириш мақсадида (уни энергияси кўпроқ бўлган тебранма поғонага ўтказиш учун) унга яқин инфрақизил соҳада ётувчи (яъни тўлқин узунлиги қисқа бўлган) нур туширилади. Шуни эслатиб ўтиш керакки, тебраниш натижасида молекуланинг диполь моменти даврий ўзгариб турса**гина** молекула спектрнинг ИҚ- соҳасида нур ютади. Валент электронларини ҳаяжонланган ҳолатга ўтказиш учун оптик спектрнинг тўлқин узунлиги яна ҳам кичик бўлган кўзга кўринмайдиган ва ультрабинафша соҳасида ётувчи нурлардан фойдаланилади.

Икки атомли молекулалар ядродаги масофанинг ўзгаришига қараб, фақат бир хил чизиқли боғ бўйлаб ҳаракат қилади. Мураккаб тузилишга эга бўлган молекулаларда тебраниш фақат чизиқли боғ бўйлаб эмас, балки валент бурчакларининг ўзгариши билан ҳам юзага келади. Шунга кўра молекуланинг тебраниши иккита катта группага ажратилади: 1) валент тебранишлар; 2) деформацион тебранишлар. Боғ узунлигининг ўзгариши билан ҳаракатланадиган тебранишлар валент тебранишлар дейилади ва $\nu$ ҳарфи билан белгиланади. Валент бурчакларининг ўзгариши билан юзага келадиган тебранишларни д е ф о р м а ц и о н т е б р а н и ш л а р дейилади ва $\delta$ ҳарфи билан белгиланади. Мураккаб кўп атомли молекулаларда валент ва деформацион тебранишларнинг бир неча типи бўлади. Қуйида уларнинг баъзилари кўрсатилган.



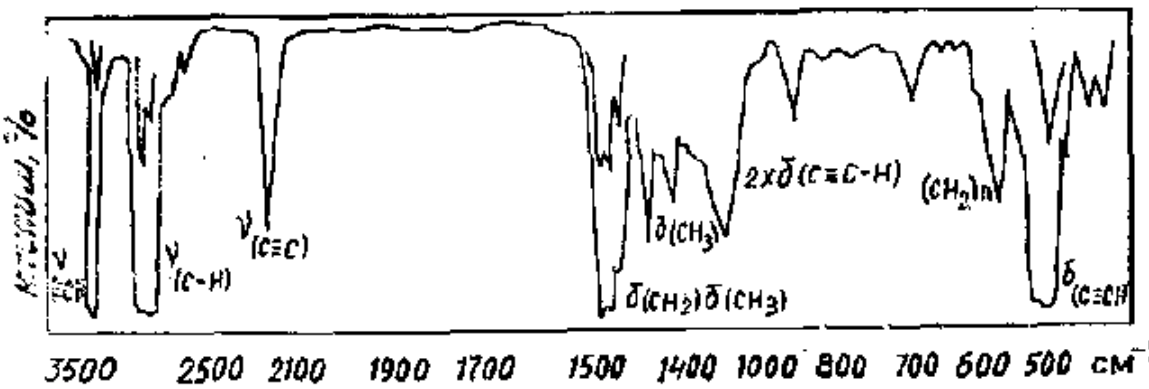

Валент ва деформацион тебранишлар молекулада маълум квантланган частотада узлуксиз равишда бўлади. Агар молекулага худди шу частотага эга бўлган ёруғлик таъсир эттирилса, энергия ютилади ва спектрограммада ютилиш соҳалари кўринади. Ютилиш соҳалари спектрограммада тўлқин узунлиги ёки частота шаклида кўринади.

ИҚ-спектроскопияда ордината ўқига қуйидаги катталиклардан бири жойлаштирилади: $\frac{I}{I_0} \cdot 100$ ўтказилган (ёки ютилмаган) нур проценти; $\frac{I_0 - I}{I} \cdot 100$ ютилиш проценти.

Абсцисса ўқига эса микрометр (мкм) да ўлчанган тўлқин узунлиги ёки тўлқин сони қўйилади. Тўлқин сони — бу бир см масофада жойлашиши мумкин бўлган тўлқинлар сони бўлиб, см да олинган тўлқин узунлигининг тескари қийматидир. Тўлқин сони $см^{-1}$

каби белгиланади (тескари сантиметр). 2-расмда октин-1 нинг ИҚ-спектри келтирилган.

Ушбу спектр мисолида молекуладаги ҳар хил структур элементларнинг баъзи бир спектрал соҳалар билан ўзаро боғлиқлигини кўриб чиқамиз.




*2-расм.* 1-Октиннинг суюқ ҳолатдаги ИҚ-спектри.

Маълумки, тебранишлардаги қайтарувчи кучлар боғ чўзилганда валент бурчаклар деформациялангандагига қараганда, одатда, кўпроқ бўлади. Ундан ташқари, тебраниш частоталари шу атомларнинг массасига ҳамда қайтарувчи кучларга боғлиқдир. Ҳар хил атомларнинг водород атоми билан ҳосил қилган боғлари учун массанинг таъсири энг кўп бўлади ва бунда частота шунчалик юқори бўладики, унга мос келадиган ютилиш соҳаси спектрда бошқа ҳамма соҳалардан аниқ ажралиб туради. Тўйинган углерод атомига бириккан водороднинг валент тебранишлар соҳаси 3000 $см^{-1}$ атрофида бўлади. Октин-1 молекуласида ўн учта С—Н бўлгани учун шунча тур тебраниш бўлиши керак эди. Бироқ, бу тебранишлар спектрда шунчалик бир-бирига яқин бўладики, уларни алоҳида-алоҳида кўриб бўлмайди, балки улар 2950 ва 2860 $см^{-1}$ даги икки соҳада группалашган ҳолда намоён бўлади.

Молекулада фақат битта бўлган С—Н боғнинг тебраниши бирмунча юқорироқ частотали бўлиб, спектрда 3316 $см^{-1}$ да аниқ кўринади. Оддий С—С боғнинг валент тебранишлари 800—1200$см^{-1}$ интервалда ётади. Қайтарувчи кучнинг қиймати қўш боғ учун оддий боғга нисбатан кўпдир, уч боғ учун эса яна ҳам кўп, шунинг учун уч боғнинг валент тебранишлари 2117 $см^{-1}$ да нисбатан кучсиз ютилиш соҳасини ҳосил қилади. Бу ютилишнинг кучсиз интенсивлигини қуйидагича тушунтириш мумкин. Октин-1 бу ацетиленнинг алкил ҳосиласидир. Ацетиленда Н—С ⋮ С—Н уч боғнинг чўзилиши симметрия марказини бузмайди, шунинг учун ҳам —С ⋮ С— нинг валент тебранишлари ацетиленнинг инфрақизил спектрида актив эмас. Октин-1 молекуласида уч боғ зарядларининг симметрияси алкил ўринбосари туфайли бир оз бузилган, аммо зарядларнинг асимметрияси катта эмас, шу туфайли унга катта интенсивликка эга бўлмаган ютилиш соҳаси тўғри келади.

600—1500 $см^{-1}$ да $\text{II}-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{H}$, $\text{H}-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-$боғлар валент бурчакла-

рининг деформацион тебранишлари ҳамда бирламчи —C—C— боғ-

нинг валент тебранишлари жойлашган. Юқорида айтиб ўтганимиздек, валент тебранишлар ν белгиси билан, деформацион тебранишлар эса δ белгиси билан ифодаланади. Шунга кўра ν

(CH) —C—H группанинг валент тебранишларини кўрсатса, δ

(HCH) эса H—C—H боғлари оралиғидаги бурчакларнинг ўзгари-

ши билан вужудга келадиган деформацион тебранишларни кўрсатади. Биз кўраётган интервал чегарасида энг юқори ва энг паст частоталар δ (HCH) ва δ (HC C—) ларнинг деформацион тебранишларига тегишлидир. Умуман олганда бу областда частоталарнинг нималарга тегишли эканлигини оддийгина кўрсатиш қийин, чунки алкил занжиридаги тебранишларнинг ҳар хил турлари ν (CC) ва ν (HCC) бир-бирига ўхшаш ўз частоталарига эга. Маълумки, ўхшаш группаларнинг тебранишлари ўзаро кучли таъсирлашади, натижада, симметрик ва антисимметрик тебранишлар пайдо бўлади. Шунга ўхшаш ўзаро таъсирланиш частоталари яқин бўлган ҳар-хил группалар тебранишларида ҳам содир бўлади ва унинг кучи частоталар яқинлашганда яна ҳам ошади. Октин-1 нинг алкил занжиридаги валент ва деформацион тебранишлар ҳам худди юқоридагидек ўзаро таъсирлашгани учун бу областда ҳар бир ютилишнинг нимага тегишли эканлигини оддийгина кўрсатиш қийин, албатта.

Юқорида кўриб ўтилган тебранишлардан ташқари, яна скелет ва группа тебранишлари ҳам фарқ қилинади. Скелет тебранишлар *муайян органик синф бирикмалари асосидаги скелетлар тебранишлари* ҳисобланиб, улар спектрда 800—1500 $см^{-1}$ соҳада максимумга эга. Скелет тебранишлар яхлит молекула учун хос. Органик моддалар молекуласи спектрининг бу қисми жуда мураккаб бўлиб, шу соҳадаги ютилиш максимумларини, октин-1 молекуласида кўрганимиздек, у ёки бу атомлар ва атом группаларига хос деб хулоса чиқариб бўлмайди. Лекин бу соҳа яхлит молекулага хос бўлганидан фойдаланиб, янги модда таркиби аниқ бўлган бирор модда билан бир хил ёки ҳар хиллигини аниқлаш мумкин. Бунинг учун янги модда ва маълум модданинг спектрлари 800—1500 $см^{-1}$ соҳада бир-бирига таққосланади. Спектрлар айнан бир хил бўлса, ҳар иккала модда ҳам бир хил эканлиги исботланган бўлади. Шунга кўра ИҚ-спектрдаги 800—1500 $см^{-1}$ оралиқ «бармоқ излари соҳаси» ёки *дактилоскопик соҳа* дейилади.

Группалар тебранишлари ИҚ-спектрда, асосан, 1500 $см^{-1}$ ва ундан юқори соҳаларда кузатилади. Группалар тебранишлари алоҳида боғлар группаси —OH, $—NH_2$, =C=O, —C≡N ва ҳоказолар учун хосдир. Группалар тебранишларини аниқлаш учун тузилиши жиҳатидан бир-бирига ўхшаш бирикмалар спектри таққос-

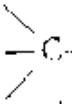
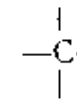
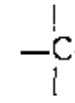
ланади, бунда бирикма тузилишининг ўзгариши спектрда акс этади. Шу тарзда —OH, $—NH_2$ $—NO_2$, =C=O каби атомлар группасига тўғри келадиган тўлқин сони ёки бошқача айтганда нур частотаси аниқланади. Бу частоталар турли бирикмаларда кам фарқланади ва характерли частоталар дейилади. 3-жадвалда ИҚ-спектрлардаги ютилишнинг баъзи бир характерли частоталари келтирилган.

Характерли частоталар номаълум модда молекуласида у ёки бу группаларнинг мавжудлигини, шунингдек, номаълум модда молекуласининг тузилишини аниқлашга имкон беради (3-жадвал).

Шуни ҳам эслатиб ўтиш лозимки, тебранишлар частотаси ($\nu$) молекуладаги бир-бирига нисбатан тебранаётган атомлар ёки группалар ўртасидаги боғнинг мустаҳкамлигига, атом ва группаларнинг массасига боғлиқ. Енгил водород атоми тутувчи C—H,

3-жадвал

**Турли органик синф бирикмаларининг характерли частоталари**

| Боғ ёки атомлар группаси | Бирикмалар | Частота, $\nu$, $см^{-1}$ | Соҳаларнинг интенсивлиги ва характери |
|---|---|---|---|
|  | Алканлар | 2850—2960 | кучли |
|  | Алкенлар | 3010—3100 | ўртача |
|  | Алкинлар | 3300 | кучли |
|  | Алканлар | 600—1500 | кучсиз |
|  | Алкенлар | 1620—1680 | ўзгарувчан |
|  | Алкинлар | 2100—2260 | ўзгарувчан |
|  | Нитриллар | 2200—2300 | ўзгарувчан |
|  | Спиртлар, оддий эфирлар, кислоталар, мураккаб эфирлар | 1000—1300 | кучли |
|  | Альдегидлар | 1720—1740 | кучли |
|  | Кетонлар | 1705—1725 | кучли |
|  | Кислоталар ва мураккаб эфирлар | 1700—1750 | кучли |
|  | Спиртлар, фенолар | 3590—3650 | ўзгарувчан, кескин |
|  | Бирламчи аминлар | 3300—3500 (қўшалоқ чўққи) | ўртача |
|  | Иккиламчи аминлар | 3300—3500 (бирламчи чўққи) | ўртача |

N—H, O—H каби группаларнинг тебранишларига мувофиқ келадиган максимумлар нисбатан юқори частотали соҳа (2800—3600 $см^{-1}$) да жойлашган. Агар водород атоми радикал ёки галоген билан алмаштирилса, ютилиш максимуми қисқа частотали соҳа томон силжийди.

Бундан ташқари, тебранишлар частотаси муайян группа қандай атом билан боғланганлигига, молекула ичидаги ва молекулалар орасидаги ўзаро таъсир кучларига, айни группа бошқа атом ва группалар билан водород боғланиш ҳосил қилиш-қилмаслигига боғлиқ.

ИҚ-спектроскопия ҳозирги вақтда органик химияда кенг қўлланилмоқда, жумладан:

1. Синтезланган моддани шу модданинг асл нусхаси билан таққослаш.

2. Спектрда мавжуд характерли частоталарга қараб, бирикмада тегишли функционал группалар ёки боғлар борлиги ҳақида фикр юритиш.

3. Спектрнинг маълум қисмида ютилиш интенсивлиги модда концентрациясига пропорционаллигидан фойдаланиб, шу моддаанинг миқдорини аниқлаш.

4. Ички молекуляр ва молекулалараро таъсирларни ўрганиш, масалан, водород боғланишнинг мавжудлигини аниқлаш.

5. Турли боғлари бўлган изомерларни ИҚ-спектроскопиядан фойдаланиб осонгина аниқлаш мумкин. Масалан, $C_2H_6O$ формулага икки модда: этил спирт ва диметил эфир мувофиқ келади. Этил спиртда —O—H боғ, диметил эфирда эса $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-O-$ боғ мавжуд. Шунга мос равишда спирт спектрида —O—H, диметил эфирда эса $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-O-$ боғнинг ютилиш максимуми кузатилади. Демак, ИҚ-спектроскопия ёрдамида изомерларни билиб олишимиз мумкин;

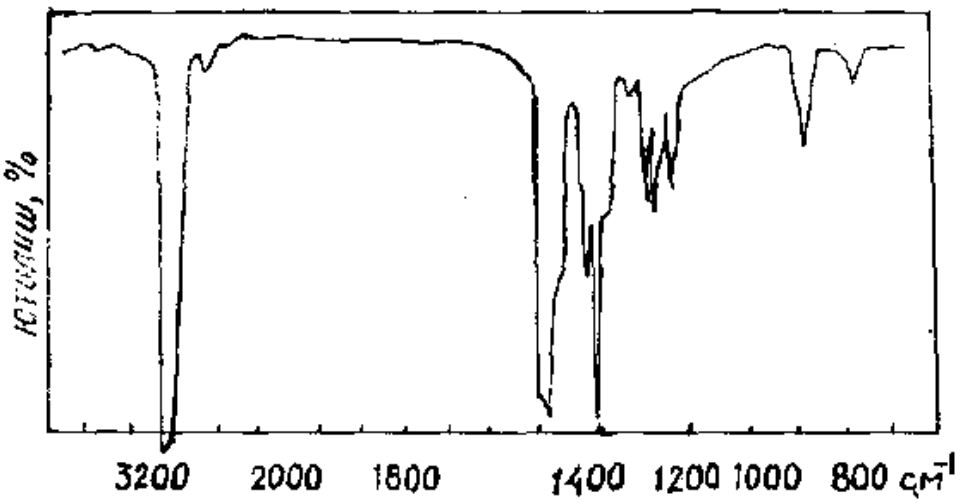
6. ИҚ-спектроскопиядан фойдаланиб молекуланинг конфигурацияси ва конформацияси тўғрисида хулоса чиқариш мумкин. Масалан, тебранганда $-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}-$ боғнинг узайиши симметрик этилен углеводородларда молекуланинг дипол моментини ўзгартирмайди. Шу туфайли *транс*-изомернинг спектрида $-C=C$ боғнинг ютилиши максимуми бўлмайди, *цис*-изомерда эса мавжуд.

Ниҳоят, шуни эслатиб ўтамизки, ИҚ-спектроскопия эркин радикаллар ва улардаги атомлараро масофаларни аниқлаш каби бошқа физикавий усуллар (рентгенографик ва электронографик) билан бажариб бўлмайдиган текширишларни ўтказишга имкон беради.

## Баъзи бир органик бирикмаларнинг ИҚ-спектрлари

Органик моддаларнинг ИҚ-спектрларини асосан 500—700 дан 4000 $см^{-1}$ гача бўлган соҳада текширилади. ИҚ-спектрларни қаттиқ намуналардан, тоза суюқликлардан, қаттиқ жисм ёки суюқлик эритмаларидан ва газлардан ҳосил қилиш мумкин.

**Тўйинган углеводородларнинг ИҚ-спектрларида** 2850—3000 $см^{-1}$ соҳада С—Н боғларнинг валент тебранишлари билан боғлиқ бўлган ютилиш чўққиси аниқ кўриниб турибди (3-расм). Метил ва




*3-расм.* 2, 2, 4-триметилпентаннинг ИҚ-спектри.

метилен группалардаги С—Н боғларнинг характерли деформацион тебранишлари одатда 1400—1470 $см^{-1}$ соҳада ётади. Бундан ташқари, метил группаси 1380 $см^{-1}$ да кучсиз соҳани беради.

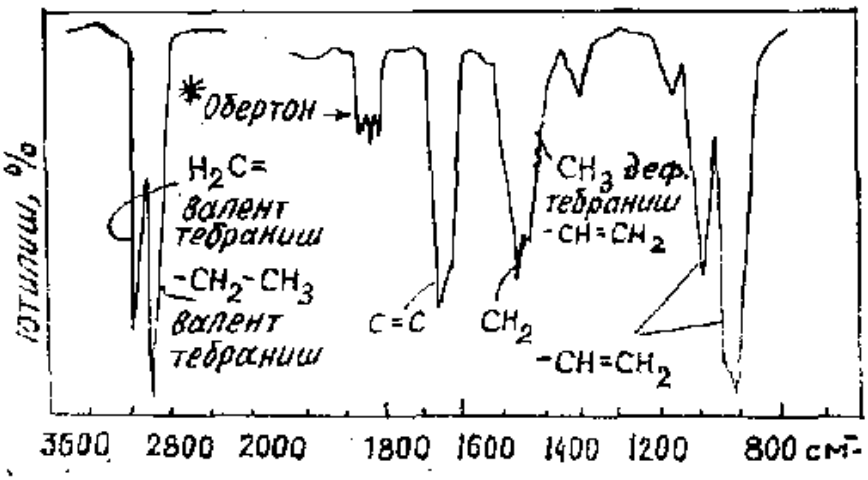
—C—C— боғнинг валент тебраниш частоталари интенсивлиги одатда кам бўлиб, бирикмаларнинг хусусиятларига қараб ўз ҳолатини ўзгартириб туради ва уларнинг ютилиш чўққилари 1300—700 $см^{-1}$ соҳасида бўлади.

**Олефинларнинг ИҚ-спектрларида** қўш боғнинг валент тебранишлари билан боғланган соҳаларнинг ҳолати ва интенсивлиги қўш боғ тутган занжирнинг шохланиш даражаси, молекулаларнинг симметриклиги ва бошқаларга боғлиқ равишда бирмунча ўзгариб туради. Эслатиб ўтилганидек, симметрик этилен молекуласининг

ИҚ-спектрида —C=C— боғнинг валент тебранишлари кўринмайди, 1-бутеннинг ИҚ-спектрида —C=C— боғнинг валент тебранишлари 1650 $см^{-1}$ да ютилиш соҳаси билан характерланади (4-расм).

Кўпчилик олефинлар молекулаларидаги қўш боғни аниқлашда

энг муҳими винил группасидаги С—Н боғларининг ҳар хил тебранишларига мос келадиган чўққиларни аниқлашдир. Юқорида келтирилган 1-бутеннинг ИҚ-спектрида винил қолдиғи $-HC=CH_2$




*4-расм.* 1-Бутеннинг ИҚ-спектри.

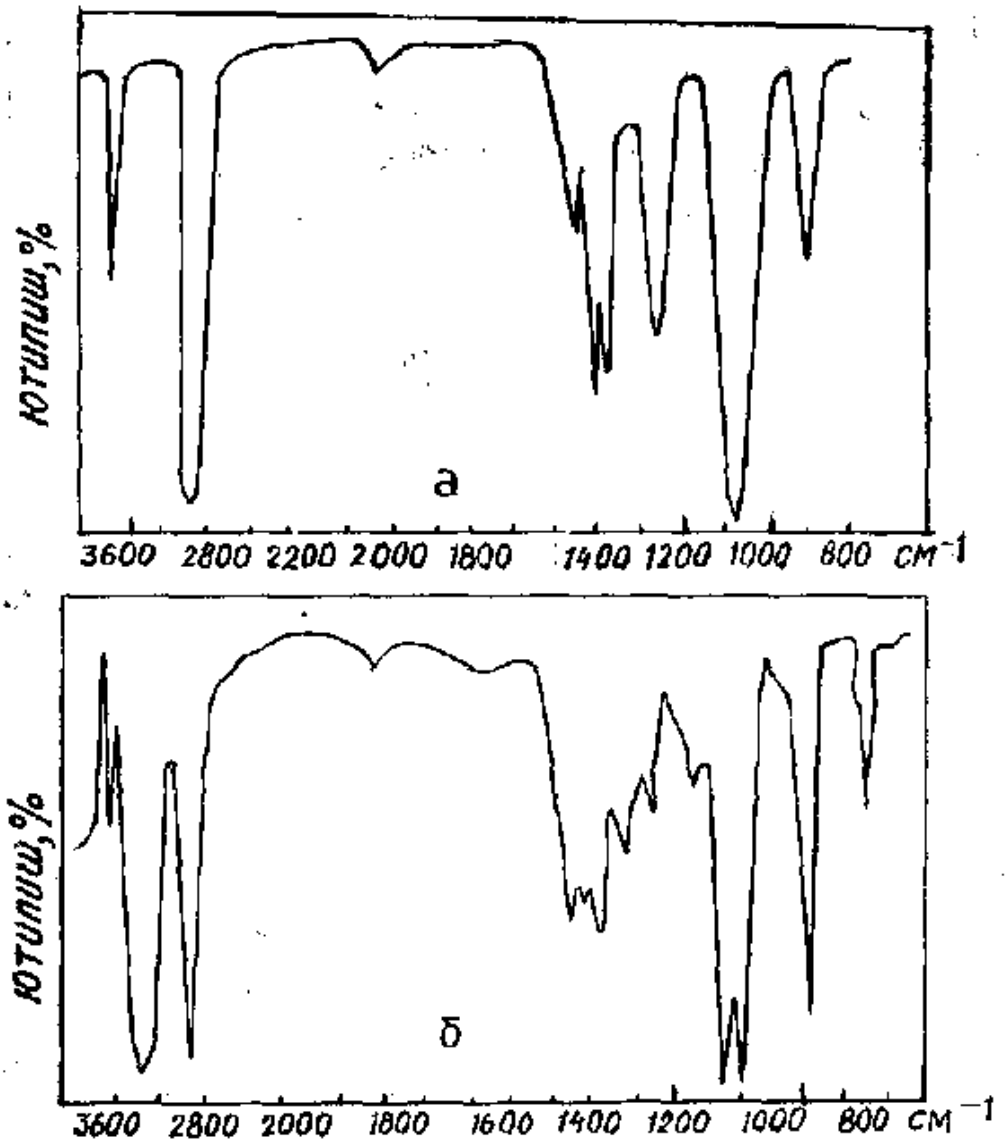
даги охирги $CH_2$ группанинг С—Н боғлари тебранишлари 3100, 1420 ва 915 $см^{-1}$ соҳалардаги ютилиш чўққилари, винил радикалидаги СН группанинг С—Н тебранишлари эса 3020, 1420 ва 1000 $см^{-1}$ даги ютилиш чўққилари билан намоён бўлади. Шуни айтиб ўтиш керакки, винил группадаги С—Н нинг деформацион тебранишлари қўш боғ текислигида ётиши ёки қўш боғ текислигидан ташқарида бўлиши мумкин.

Юқоридаги айтилганлардан алкил группалардаги С—Н нинг ютилиш ҳолати винил группадаги С—Н нинг ютилиш ҳолатидан тубдан фарқ қилишини кўриш мумкин.

**Спиртларнинг ИҚ-спектри** газ ҳолатда олинса, улар ассоциацияланмаган ҳолда бўлади ва гидроксил группа — ОН учун 3700 $см^{-1}$ соҳада характерли максимум бўлади (5-расм, *а*). Агар спирт эритмада бўлса юқоридаги максимум билинар-билинмас бўлиб, интенсив ютилиш соҳаси 3350 $см^{-1}$ да намоён бўлади. Бу эса гидроксил группанинг водород боғланиш ҳосил қилиши билан боғлиқдир (5-расм, *б*). Спиртлар учун яна С—О боғнинг скелет тебраниши билан боғлиқ бўлган ва 1200—1000 $см^{-1}$ да жойлашган ютилиш соҳаси характерлидир. Ундан ташқари, 1400—1250 $см^{-1}$ да ютилиш чўққилари бўлиб, бу ОН группанинг деформацион тебраниши билан боғлиқдир.

**Карбонил группаси сақлаган ҳамма бирикмалар** — альдегидлар, кетонлар ва кислоталардаги С=О группа 1900—1580 $см^{-1}$ соҳада (кучли қутбланганлик оқибатида) интенсив ютилиш мак-

* Обертон — 1830 $см^{-1}$ даги чўққи бўлиб, у 915 $см^{-1}$ да интенсив намоён бўладиган винил группанинг қўш боғ текислигидан ташқаридаги асосий тебранишига қўшимча ютилиш соҳасидир. Обертон учун шу нарса характерлики, унинг частотаси асосий тебраниш частотасининг иккига кўпайтирилганига тенг.



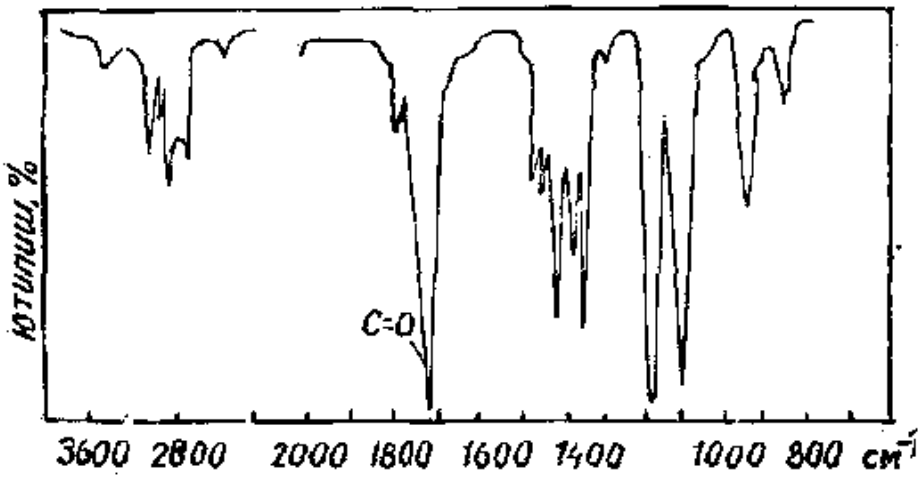

*5-расм.* Этил спиртнинг буғ (*а*) ва эритма (*б*) ҳолатдаги ИҚ-спектри.

симумини беради, шу билан бирга карбонил группа сақлаган бирикмаларнинг ҳар бири учун бу соҳа тор интервалда жойлашади. Формальдегид учун бу соҳа 1745 $см^{-1}$ да, бошқа алифатик альдегидлар учун эса 1740—1720 $см^{-1}$ соҳада ётади (6-расм).

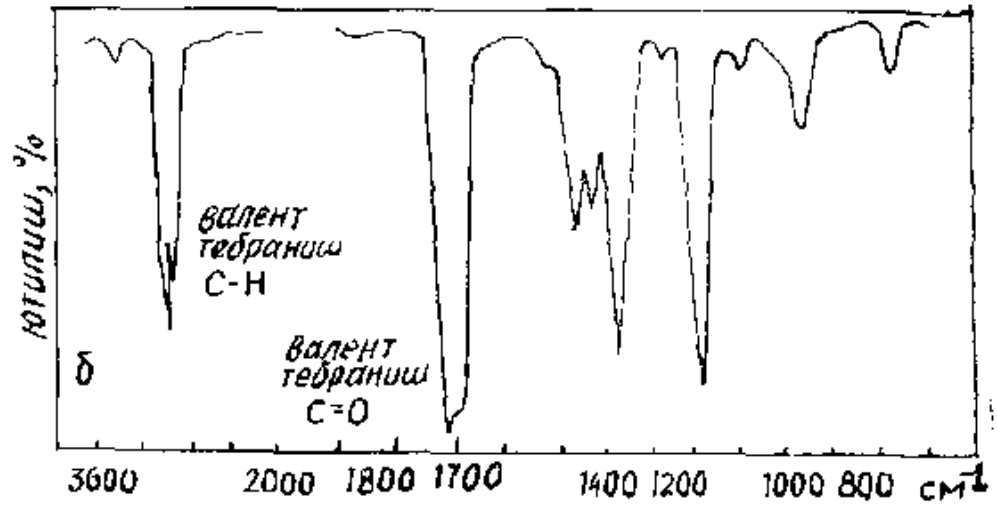
Эритмада олинган кетонларнинг ИҚ-спектрида карбонил группа 1725—1705 $см^{-1}$ соҳада ютилиш максимумини беради, яъни альдегидлардаги карбонил группанинг ютилиш максимуми (1740—1720 $см^{-1}$) га нисбатан паст частота томонга бирмунча силжиган бўлади. Альдегид ва кетонларнинг спектрлари буғ ҳолатда олинган бўлса, бу ютилиш максимуми юқори частоталар томонга бирмунча (20 $см^{-1}$ га) силжиган бўлади (7-расм).

**Кислоталарнинг ИҚ-спектрида** карбонил группа 1720—1700 $см^{-1}$ да димерга тегишли интенсив кенг соҳа тарзида намоён бўлади (8-расм).

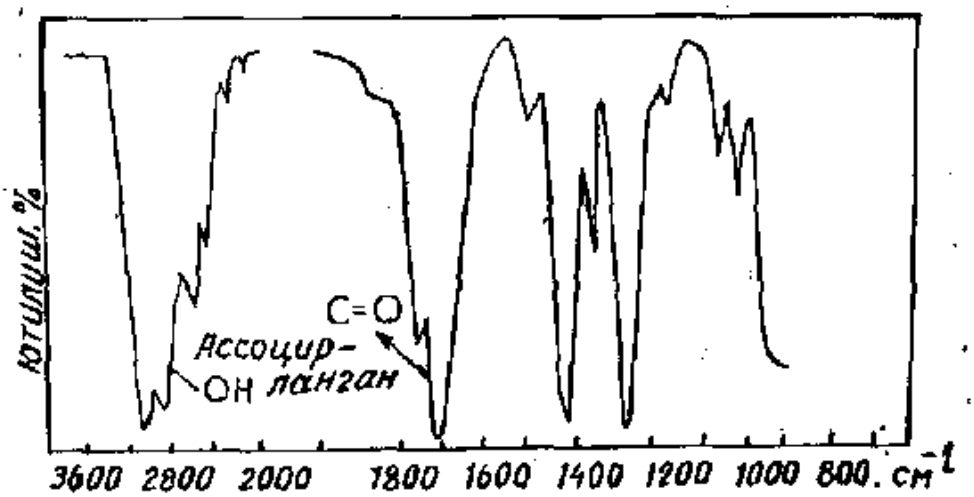
Молекула ассоциацияга учрагани учун соф ассоциацияга учрамаган гидроксил группага хос ютилиш максимуми йўқ, аммо ассо-




*6-расм.* Ацетальдегиднинг ИҚ-спектри (модданинг $CCl_4$ даги 10% ли эритмаси).




*7-расм.* Метилэтилкетоннинг буғ ҳолатда олинган ИҚ-спектри.




*8-расм.* Сирка кислотанинг ИҚ-спектри.

циацияга учраган гидроксиллар учун хос бўлган ва 3000 $см^{-1}$ да жойлашган ютилиш соҳаси бор. Бу соҳа ассоциацияга учраган спирт гидроксилларининг соҳасига қараганда бирмунча паст частота томонга силжиган бўлиб, кислоталардаги водород боғланишнинг анча мустаҳкам эканлигини кўрсатади.

Ион тузилишига эга бўлган карбон кислота тузларининг ИҚ-спектрлари учун иккита интенсив ютилиш соҳаси — 1610 $см^{-1}$, 1400—1300 $см^{-1}$ соҳалар характерлидир. Бу соҳалар иккита бир хил қийматга эга бўлган С—О боғларнинг антисимметрик ва симметрик тебранишларига мос келади.

## УБ-спектроскопия

Ультрабинафша — УБ нурлар органик модда эритмасидан ўтказилганда у ёки бу тор диапазондаги тўлқин узунлиги соҳасида нур интенсивлигининг кучсизланиши рўй беради. УБ-нурларни кўз билан кўриб бўлмаслиги туфайли нур интенсивлигининг кучсизланишини, яъни ютилиш спектрини ҳосил қилиш учун махсус аппаратлар керак бўлади. Масалан, УБ-спектр олиш учун кварцли спектрограф керак, чунки шиша ультрабинафша нурларни ютади.

Ютилиш спектрини кўриш учун фотоплёнкага унинг сурати олинади ёки махсус мосламалар ёрдамида ёзиб 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.

УБ-спектроскопияда абсорбцион эгри чизиқларни тузиш учун, одатда, абсцисса ўқига тўлқин узунлиги (ёки тўлқин сони), ордината ўқига эса ютилишни характерловчи экстинкция қиймати қўйилади: $\varepsilon = -\lg \frac{I}{I_0}$; бу ерда $I_0$ ва $I$ — берилган тўлқиндаги нурнинг интенсивлигини эритмадан ўтишгача ва ўтгандан кейинги тўлқин узунлиги (9-расм).

УБ-спектрларни ўрганиш молекулалардаги атомларнинг электрон ҳолати ҳақида тасаввур ҳосил қилишга, баъзи ҳолларда эса молекуланинг структураси ҳақида қимматли маълумотлар олишга ёрдам беради.

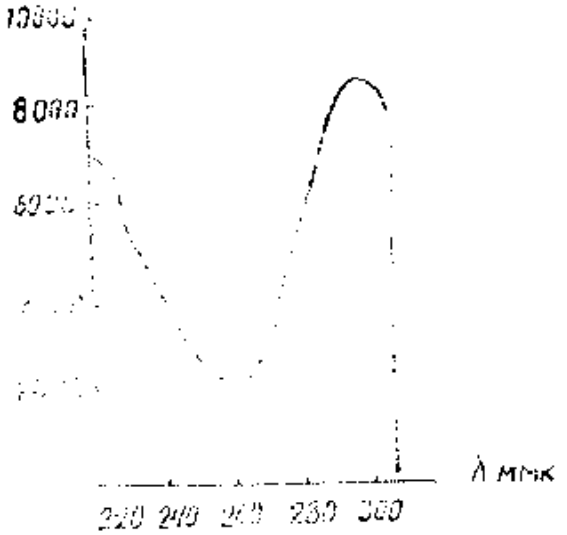
Ультрабинафша нурнинг квантлари таъсирида атомдаги электронлар қўзғалади ва юқорироқ энергетик қаватга ўтади. Электрон спектроскопияда жами ўтишлар учта катта группага ажратилади:

1. N→V ўтишлар. Бу ўтишлар $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ва $\pi \rightarrow \pi^*$ ларни ўз ичига олади. Уларда молекула ҳаяжонланган ҳолатда қутбланган бўлади.

2. N→Q ўтишлар. $\pi \rightarrow \sigma^*$ ва $n \rightarrow \pi^*$ ўтишлар шулар жумласидандир.

3. N→R ўтишлар. Молекулага юқори энергия берилса, ундан электрон чиқиб кетиши мумкин. Бу ўтиш узун тўлқинли ультрабинафша соҳада содир бўлади ва унинг спектрда интенсив, эпсиз максимумлар мувофиқ келади. N→R ўтишлар атомар ёки Ридберг ўтишлари ҳам дейилади.

Органик химияда юқоридаги ўтишлардан N→V ва N→Q ўтишлар аҳамиятлидир.




*9-расм.* Кофеиннинг УБ-спектри.

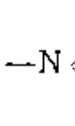
*УБ-спектроскопия* 200 - 760 *нм* диапазонда жойлашганлиги туфайли энг осон қўзғаладиган π-электронлар ва умумлашмаган электронлар жуфтининг кўчишини кўрсатади. Умумлашмаган электронлар жуфти ёки π-электронларга эга бўлган атомлар группаси мазкур модда спектрида у ёки бу ютилиш соҳаларини беради. Ана шундай атомлар группаси хромофор группалар деб аталади.

4-жадвалда баъзи бир хромофор группалар ва уларга мос келадиган ютилиш максимумлари келтирилган.

Ҳар бир хромофор ютилиш максимумининг ҳолати шу хромофор қандай группа билан боғланганлигига қараб маълум чегарада ўзгариши мумкин. Масалан, қўш боғ билан ёнма-ён жойлашган алкил группалари қўш боғнинг ютилиш соҳасини узун тўлқин то-

4-жадвал

**Баъзи бир хромофор группалар ва уларга мос келадиган ютилиш максимумлари**

| Хромофорлар | Қўзғаладиган электронлар | Ютилиш максимуми, нм | Соҳанинг интенсивлиги |
|---|---|---|---|
| >C=C< | π-электронлар | ~175—200 | кучли соҳа |
| >C=O | а) π-электронлар | ~180—195 | кучли соҳа |
| | б) кислороднинг эркин электронлар жуфти | ~270—295 | кучсиз соҳа |
| —N=N— | Азотнинг эркин электронлар жуфти | ~340—370 | кучсиз соҳа |
| —O—H | Кислороднинг эркин электронлар жуфти | ~185 | ўртача кучли соҳа |
|  | Азотнинг эркин электронлар жуфти | ~275 | ўртача кучли соҳа |

монга силжитади. Бундай силжиш батохром силжиш дейилади.

Оддий боғ билан ажратилган иккита қўш боғ сақлаган бирикмаларда ҳам батохром силжишни кузатиш мумкин. Агар оддий қўш боғнинг ютилиш спектри 175—200 нм соҳада бўлса, π-электронларнинг ўзаро таъсири натижасида 1,3-бутадиенда қўш боғнинг ютилиш максимуми 217 нм да бўлади.

Баъзи ҳолларда ютилиш соҳаси қисқа тўлқин узунликлари томонига силжиши мумкин. Масалан, ароматик аминлар туз ҳосил қилганда бензол ҳалқаси учун хос бўлган соҳа қисқа тўлқин узунликлари томон силжийди:

$$C_6H_5—NH_2+HCl\rightarrow[C_6H_5—\overset{+}{N}H_3]\ Cl^-$$

Бундай силжиш гипсохром силжиш дейилади.

Демак, биз текширилаётган органик бирикмада у ёки бу хромофор группанинг мавжудлиги тўғрисида фикр юритар экан, батохром ва гипсохром силжишларни ҳам ҳисобга олишимиз керак бўлади.

УБ-спектроскопиядан турли мақсадларда фойдаланиш мумкин. Қуйида шулардан баъзиларини кўриб чиқамиз:

1. Синтез қилинган модда билан адабиётда таърифланган моддани бир хил ёки бир хил эмаслигини исботлаш мумкин. Бунинг учун ҳар иккала моддани бир хил шароитда олинган УБ-спектрлари таққосланади.

2. Молекулада водород боғланишлар бор-йўқлиги аниқланади.

3. УБ-спектроскопиядан фойдаланиб, иккита водороди алмашинган бензол ҳосилаларидаги ўринбосарларнинг жойланиш тартибини аниқлаш мумкин.

4. Ютилиш интенсивлиги ёки оптик зичлик модда концентрациясига пропорционал бўлганлиги учун УБ-спектроскопия фармацевтик химияда бирикмаларнинг миқдорини аниқлашда ҳам қўлланилмоқда.

### Ядро магнит резонанси — ЯМР усули

Ҳозирги вақтда органик химияда оптик спектроскопия билан бир қаторда магнит спектроскопияси: ЭПР-электрон парамагнит ва ЯМР-ядро магнит резонанси усулларидан кенг фойдаланилмоқда. ЭПР ва ЯМР усуллари бир хил принципга асосланган ва бошқа спектроскопик усулларга ўхшашдир. Бу усуллар қўлланилганда ҳам органик модда тузилишининг ўзига хос хусусиятларига боғлиқ ҳолда маълум узунликдаги электромагнит тўлқинлар энергияси ютилади ва, натижада, ЭПР ва ЯМР спектрлар ҳосил қилинади. Магнит спектроскопиясининг оптик спектроскопиядан асосий фарқи шундаки, бу усулда маълум узунликдаги тўлқинлар энергиясининг ютилиши моддани магнит майдонига қўйилганда — магнит майдонининг магнитга компенсация қилинмаган заррачалар — электронлар (ЭПР) ёки ядролар (ЯМР) билан ўзаро таъсир этиши натижасида содир бўлади.

Яна магнит спектроскопияси оптик спектроскопияда қўлланиладиган кўзга кўринадиган, ИҚ- ва УБ- нурларнинг тўлқин узунлигига нисбатан узунроқ тўлқин узунлигига эга бўлган радиотўлқинлар қўлланилиши билан фарқ қилади.

ЭПР усули билан радикаллар ўрганилади, чунки радикалларда жуфтлашмаган, магнитга компенсация қилинмаган электронлар мавжуд бўлиб, бу электронлар қўйилган магнит майдони билан ўзаро таъсирлашади. ЭПР усули эркин радикалларни, уларнинг миқдорини ва тузилишини аниқлашга имкон беради. Кўпчилик органик реакциялар, шу жумладан тирик организмда содир бўладиган реакциялар ҳам, эркин радикаллар ҳосил бўлиши билан бориши сабабли, ЭПР усули катта аҳамиятга эга.

ЯМР ёки ПМР ҳодисасини биринчи бўлиб 1946 йилда АҚШ да Пересел ва Блох, Англияда эса Родни кузатишлар. Аммо ЯМР-нинг органик химияда қўлланиш имкониятлари фақат 1953 йили кўрсатиб берилди ва шу вақтдан бошлаб ЯМР усули тез суръатлар билан ривожланиб бормоқда. ЯМР усули, кўпинча, оддий химиявий усуллар билан эришиб бўлмайдиган натижаларни олишга имконият беради, шунинг учун ҳам у йилдан-йилга органик бирикмаларнинг ички структурасини аниқлашда кенг қўлланилмоқда.

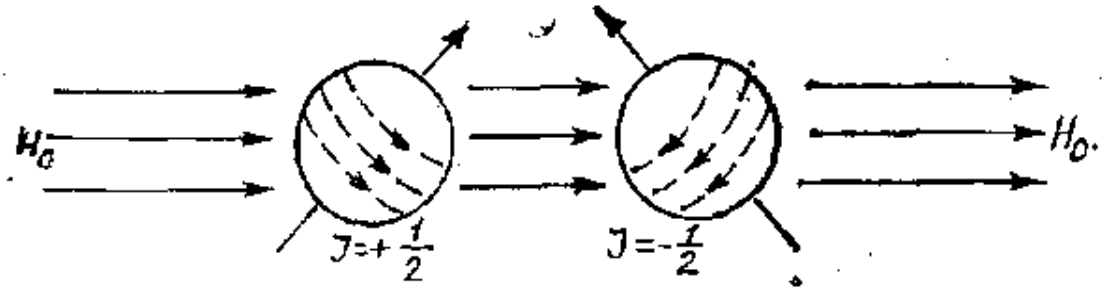
ЯМР усули тоқ сонли массага эга бўлган атомлар (масалан, масса сони 1 бўлган водород $^1H$) сақлаган молекулаларни ўрганиш учун қўлланади, чунки фақат ядродаги протонлар сони тоқ бўлгандагина у магнитга компенсация қилинмаган бўлади ва магнит майдонига қўйилганда маълум шароитда унга йўналтирилган радиотўлқинлар энергиясини ютади. ЯМР усули кўпроқ водород ядроси учун қабиқ этилади, чунки барча органик бирикмалар ўз таркибида водород тутади. Шундай қилиб, биз водород ядроси протонининг резонансига асосланган протон магнит резонанси (ПМР) ҳақида фикр юритамиз.

Ҳар қандай микрозаррача, шу жумладан протон ҳам, спинга эга. Спинни заррачанинг ўз ўқи атрофида ҳаракат қилиши деб қараш мумкин. Водород атоми ядроси — протон зарядли бўлгани учун ўз ўқи атрофида ҳаракат қилганда магнит майдони ҳосил қилади. Шундай экан, протонни ўз майдонига эга бўлган «митти» магнит дейиш мумкин.

Спинга эга бўлган митти магнит заррача кучланганлиги $H_0$ бўлган магнит майдонига киритилса, протоннинг магнит майдони ташқи магнит майдон $H_0$ билан таъсирлашиб шу майдонга нисбатан турли ҳолатларни эгаллайди. Бу ҳолатлар спин квант сони $J$ билан боғланишда бўлади.

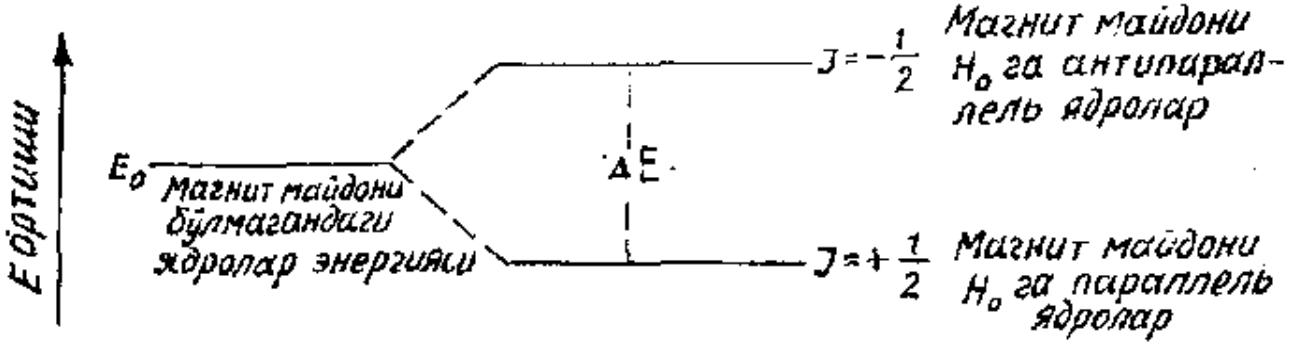
Масалан, $J=\frac{1}{2}$ бўлган протон учун $2J+1=2\cdot\frac{1}{2}+1=2$ бўлади, яъни протон магнит майдонида икки ҳолатда бўлиши мумкин. Бошқача айтганда, протон митти магнит майдонининг куч чизиқлари ташқи майдон $H_0$ куч чизиқлари бўйича ёки унга қарама-қарши ҳолатда бўлади (10-расм).

Магнит майдони ташқи магнит майдон $H_0$ бўйича йўналган




*10-расм.* Ядро спинининг магнит майдонидаги икки ҳолати.

ядролар (уларнинг спини $+\frac{1}{2}$ га тенг) ташқи майдон кучлайганлигининг ортишига сабаб бўлса, тескари спинга ($J=-\frac{1}{2}$ эга бўлган ядролар, аксинча, ташқи магнит майдон кучланишини сусайтиради. Бошқача айтганда, спинлар майдон бўйлаб ва тескари йўналишда жойлашади. Натижада, ядроларнинг энергетик поғонаси магнит майдонида иккига ажралади (11-расм).




*11-расм.* Магнит майдонида ядролар энергетик поғоналарининг ажралиши.

Шундай қилиб, ядроларнинг бир қисми пастки поғонада, қолган қисми эса энергияси кўпроқ бўлган юқори поғонада жойлашади. Поғоналар энергияларининг фарқи Δ Е га тенг. Табиийки, пастки поғона энергияси кичик бўлгани учун унда юқори поғонага нисбатан кўпроқ ядролар жойлашади. Бошқача айтганда, спини $H_0$ майдон йўналишига мос келган ядролар, спини $H_0$ майдонга қарши йўналган ядроларга нисбатан кўпроқ бўлади. Лекин, бу фарқ унча катта эмас. Одатдаги температурада юқори ва қуйи поғоналар зичлигидаги фарқ умумий ядроларнинг 0,00001 қисмидан ошмайди. Поғоналарда жойлашган ядролар зичлигидаги бу фарқнинг кам бўлишига сабаб, юқори ва қуйи поғоналар энергияларидаги фарқ — Δ Е нинг кичиклигидир.

Мувозанатда турган ана шу системага электромагнит тўлқинлар таъсир эттирилса, бу тўлқинлар энергияси юқори ва қуйи поғоналар энергияларидаги фарқ Δ Е га мос келган вақтда резонанс ҳодисаси кузатилади. Резонанс натижасида қуйи поғонадаги ядролар Δ Е га баравар энергияни ютиб, юқори поғонага ўтадилар, яъни ядролар спини тескарисига ўзгаради. Резонанс ҳар ик-

кала поғонада ядролар сони бараварлашгунча давом этади ва электромагнит нур таъсири тўхтатилгач ядролар тақсимоти яна илгариги мувозанат ҳолатига қайтади.

Резонансда иштирок этадиган ядролар сони кам бўлгани, поғоналар энергиялари ўртасидаги энергетик фарқ $\Delta E$ кичик бўлгани сабабли ядроларнинг кўчиб ўтиши учун кам энергияли радиотўлқинлар билан таъсир этиш кифоя. Поғоналар энергияларининг фарқи $\Delta E$ ташқи майдон кучланишига тўғри пропорционалдир:

$$\Delta E = \frac{hJH_0}{2\pi} \quad (1)$$

Бунда h — Планк доимийси, J — пропорционаллик коэффициенти, $H_0$ — ташқи майдон кучланганлиги

$$E = h\nu \text{ бўлгани учун } h\nu = \frac{hJH}{2\pi} \quad \text{ёки} \quad \nu = \frac{JH_0}{2\pi} \quad (2).$$

2-тенглама ядро магнит резонансининг асосий тенгламасидир.

Моддаларнинг ПМР-спектрлари ЯМР-спектрометрларда ёзиб олинади. Ҳозир 40, 60, 100 Мгц (мегагерц, 1 мегагерц — $10^6$ герц) частотада ишлайдиган спектрометрлар мавжуд. ПМР-спектрлар одатда эритмаларда (модда суюқ бўлса, шу ҳолича) олинади. Эритманинг концентрацияси 5—20% атрофида бўлади. Спектр олиш учун зарур бўлган модда миқдори 25—30 мг. Эритувчи сифатида ПМР-спектр бермайдиган эритувчилар ($CCl_4$, $CS_2$) ёки бошқа органик бирикмалар ($CDCl_3$-дейтерохлороформ) ишлатилади.

Ядро магнит резонансини ҳосил қилиш учун модда эритмаси ампулага солиниб ЯМР-спектрометрдаги юқори кучланишли доимий магнит майдонига қўйилади ва ундан радиочастотали ўзгарувчан ток ўтказилади. Ўзгарувчан токнинг частотаси генераторлар ўзгартириб турилади. Ўзгарувчан ток частотаси 2-тенгламадаги қийматга мос келганда (резонанс частота) резонанс ҳодисаси содир бўлади ва ана шу пайтда модда энергия ютади. Модда энергия ютганда занжирдаги ток камайиб кетади. Энергия ютилиши тугагандан кейин занжирдаги ток асли ҳолига қайтади. Модда энергия ютганда занжирдаги токнинг камайиб кетиши ЯМР-спектрометрдаги махсус кучайтиргич орқали автоматик ёзув асбобида чўққисимон чизиқ кўринишида ёзиб олинади. Шундай қилиб, ЯМР-спектрометр ёрдамида органик бирикма таркибидаги водород ядролари протонларига оид сигналлар ёзиб олинади.

ПМР-спектрни характерлашда химиявий силжиш ва спин-спин таъсир тушунчалари муҳим аҳамиятга эга.

**Химиявий силжиш.** Турли молекуладаги, ҳатто битта молекуладаги, метил, метилен, метин ва бошқа группаларнинг водород атомлари магнит майдонининг турли кучланишларида ПМР сигналларини беради. Бунга сабаб шуки, ҳар-хил протонларни турли қўшни атомлар ядроси ўраб олган бўлади. Протонлар атрофидаги электрон булутлар зичлиги ҳам ҳар хил. Ана шу қўшни ядролар

ва электрон булутлар ташқи майдон $H_0$ билан таъсирлашади («экранланиш» эффекти содир бўлади). Шу туфайли этил спиртнинг $CH_3—CH_2—OH$ ПМР-спектрида (12-расмга қ.) уч тур протонларга мос равишда уч хил сигналлар мавжуддир. *Химиявий силжиш* деб спектрдаги турли сигналлар ўртасидаги масофага айтилади.

Алоҳида олинган, яъни ҳеч қандай қўшнилари ва электрони бўлмаган протоннинг абсолют резонанс сигналини аниқлаш қийин. Шунинг учун аниқланаётган модда протонлари сигналининг ўрни бирор эталон модда протонларининг сигналига нисбатан белгиланади. Эталон модда иложи борича битта кучли сигнал бериши ва кўпчилик протонлар сигналидан четда жойланиши зарур. Бу талабларга тетраметилсилан $[(CH_3)_4Si]$ жавоб беради ва шунинг учун ҳам у халқаро эталон сифатида қабул қилинган. Одатда тетраметилсилан — ТМС сигналининг спектрдаги ўрни ноль рақами билан белгиланиб қолган сигналлар ўрни ана шу нолга нисбатан герцларда ўлчанади. Сигналларнинг сон қиймати кучсиз майдон томон ошиб боради. Бу шкалани δ (дельта) шкала дейилади. Кўпинча ТМС сигналини 10 га тенг деб ҳам олинади. У ҳолда резонанс сигналининг сон қиймати кучсиз майдонга ўтганда камайиб боради. Бу шкалани τ (тау) шкала деб аталади. Ҳар иккала шкала ўртасида оддийгина боғланиш бор бўлиб, у $\tau = 10 — \delta$ тарзида ифодаланади. Демак, кучсиз майдонда резонанс берувчи протоннинг химиявий силжишига δ шкалада катта, τ шкалада эса кичик қиймат мувофиқ келади. Протон магнит резонанси учун, асосан, δ шкала қабул қилинган.

Юқорида айтганимиздек, лабораторияларда ишчи частоталари (40, 60 ёки 100 Мгц) бир-биридан фарқ қиладиган ЯМР-спектрометрлардан фойдаланилади. Химиявий силжиш ЯМР-спектроскопияда қўлланадиган радиочастоталарга тўғри пропорционал ва шунинг учун ҳам химиявий силжишларнинг герцларда ифодаланган қиймати ҳар хил спектрометрларда турлича бўлади. Бундай бўлмаслиги учун химиявий силжишнинг қиймати **миллион ҳиссалар** (м. ҳ.) да ифодаланади. Миллион ҳиссалар нисбий қиймат бўлиб, герцларда ифодаланган сигнал частотасини спектрометрнинг мегагерцларда ифодаланган иш частотасига бўлиш йўли билан аниқланади. Масалан, метилен группа протони химиявий силжишининг қиймати ишчи частотаси 60 Мгц бўлган спектрометрда 78 гц бўлса, у ҳолда нисбий қийматда у 1,3 м. ҳ. га тенг бўлади ва қуйидагича аниқланади: 78 гц/60 Мгц = 1,3 м. ҳ.

Модомики, протон сигналининг ўрни у яқин турган қўшнисининг табиатига боғлиқ экан, протон сигналининг химиявий силжиш қийматига қараб уни қуршаб турган қўшни атом ёки атомлар группаси ҳақида маълумот олиш мумкин. Аниқ тузилишга эга бўлган жуда кўп органик бирикмалар спектрларидан химиявий силжиш қийматлари топилиб, жадваллар тузилган. Ана шу жадваллар асосида янги, тузилиши номаълум модда спектри таҳлил этилади ва шу модда протонларини қуршаб турган атом ёки функционал группалар аниқланади. Қуйидаги жадвалда турли протонларнинг химиявий силжишлари келтирилган.

5-жадвал

**Баъзи бир протон турлари химиявий силжишининг қиймати**

| Протон тури | Химиявий силжиш қиймати δ (м.у.) | Протон тури | Химиявий силжиш қиймати δ (м.у.) |
|---|---|---|---|
| R–$CH_3$ | 0.9 | R–$CH_2$–Br | 2.5–4.0 |
| R–$CH_2$–R | 1.3 | R–O–H | 3.1–4.0 |
| $R_3$–CH | 1.5 | HC–OR | 3.3–4.0 |
| R–$CH_2$–C | 1.6–5.9 | R–C–H | 9–10 |
| R–C≡C–H | 2–3 | | |
| Ar–H | 6–8.5 | R–C(=O)–O–H | 10.5–12 |

*Хулоса қилиб шуни таъкидлаш керакки,* ПМР-спектрлардаги химиявий силжишларни анализ қилиш қуйидаги муҳим маълумотларни беради:

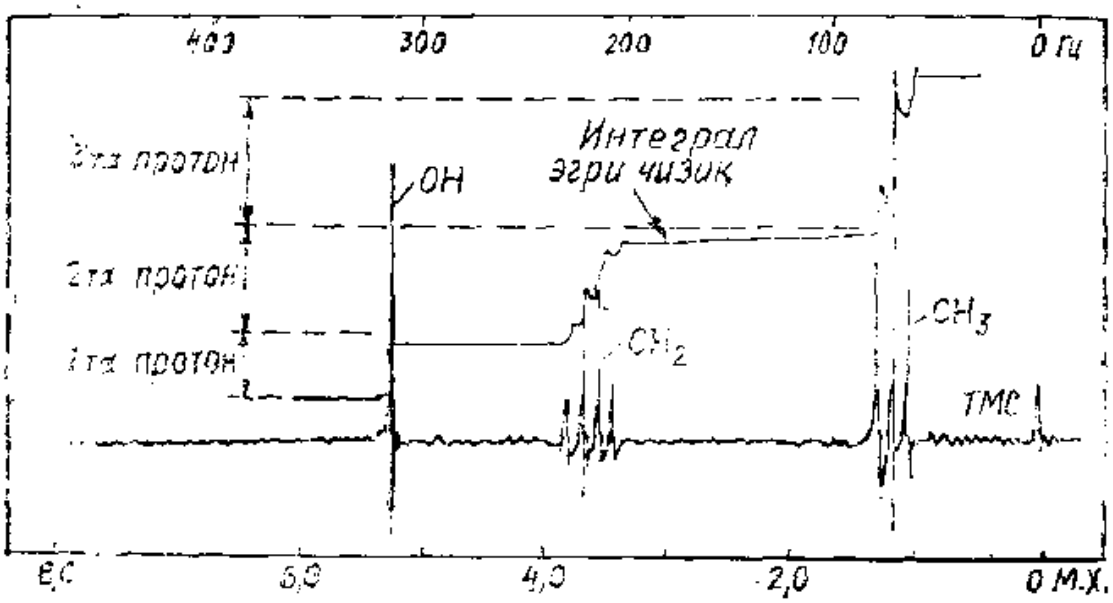
1. *ПМР-спектрдаги сигналлар группасининг сони бўйича* ҳар хил протон турларининг сони аниқланади.

2. Химиявий силжишнинг қийматига қараб протонларнинг характери аниқланади.

3. Ҳар бир группа сигналларнинг майдонига қараб эквивалент протонларнинг сони аниқланади.

*Биз юқорида этил спиртнинг ПМР-спектрида уч тур протонларга мос равишда уч хил сигналлар группасининг мавжудлигини кўрсатиб ўтган эдик.* Этил спиртнинг метил группасидаги учта протон магнит ҳолати жиҳатидан ўзаро эквивалент, яъни бир хил қуршовга ҳамда экранланиш константасига эга бўлиб, бошқа протонларга нисбатан кўпроқ экранланган. Шунинг учун $CH_3$ группаси протонларига тегишли сигнал кучли майдонда, стандарт сигналга яқин жойда намоён бўлган. $CH_2$ — группасининг иккала протонининг ҳам магнит ҳолати бир хилда бўлиб, уларнинг электрон булути қўшни жойланган электроноакцептор кислород атоми таъсирида бирмунча сийраклашган (дезэкранланиш). Шунга кўра $CH_2$ группаси протонларига оид сигнал $CH_3$ группаси протонлари сигналидан чапроқда (кучсизроқ майдонда) жойланган. Гидроксил — OH группадаги водород атоми электрон булутини ўзига тортувчи кислород атомига бевосита бирикканлиги сабабли унинг электрон булути кўпроқ сийраклашган, бинобарин, бу протоннинг сигнали $CH_3$ ва $CH_2$ группа сигналларидан чапда (кучсиз майдонда) жойлашган.

Бу уч хил сигналлар майдони, келтирилган атомлар группасининг ҳар бирида битта, иккита ва учта протон мавжудлигига мос ҳолда — 1:2:3 нисбатда бўлади. Бу майдонлар спектрда интеграл эгри чизиқ билан ифодаланган (12-расм).

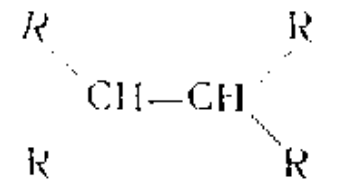



*12-расм.* Этил спиртининг ПМР-спектри. Химиявий силжишлар ТМС та нисбатан δ (дельта) шкала да берилган.

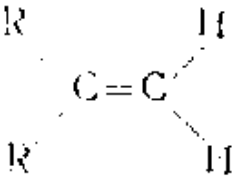
**Спин-спин таъсир ёки сигналларнинг ажралиб кетиши.** ПМР-спектрни мукаммал характерлаш учун биз протонга спектрометр магнит майдонидан ташқари, қўшни протон магнит майдони ҳам таъсир этишини ҳисобга олишимиз керак. Қўшни протонлар таъсирида спектрдаги сигналларнинг ажралиб кетишига спин-спин таъсир дейилади. Бундай таъсир натижасида ҳосил бўладиган спектрдаги дублет (иккита чўққи), триплет (учта чўққи), квартет (тўртта чўққи) ва ҳоказолар умумий қилиб мультиплет деб аталади. ПМР-спектрдаги сигналларнинг ажралишидан ҳосил бўлган чўққилар сони ёки, бошқача айтганда, мультиплетлик даражаси қўшни группадаги протонларнинг сонига боғлиқ. Мураккаб бўлмаган ҳолларда айни группа протонларидан ҳосил бўлган чўққилар сони, яъни мультиплетлик $M = n+1$ га тенг. Бу ерда $n$ — қўшни группадаги протонларнинг сони. Чунончи, этил спиртининг ПМР-спектрида $CH_2$ группа резонанс сигнали тўртта чўққига бўлинган, чунки $CH_2$ группа учта водородга эга бўлган $CH_3$ группа билан боғланган ($3+1=4$); $CH_3$ группа сигнали эса учта бўлинган, чунки у иккита водородга эга бўлган $CH_2$ группа билан боғланган ($2+1=3$).

Эътибор берилса, спин-спин таъсир химиявий силжиш қийматига алоқадор эмас. Турли протонларнинг силжишни уларнинг аввалги частотасида кузатилаверади, лекин бу частота энди дублет, триплет ва квартетнинг ўртасига тўғри келади. Умуман, мультиплет доим химиявий силжишлар ўлчанадиган марказга нисбатан симметрикдир. Спин-спин таъсир турли сигналлар сонини ўзгартирмайди. ПМР-спектрдаги асосий сигналнинг ажралишидан ҳосил бўлган ҳар бир чўққининг интенсивлиги биномиаль коэффициентлар қонунига бўйсунади. Бу қонунга биноан битта протон (CH группасидаги) қўшни группа протонларининг

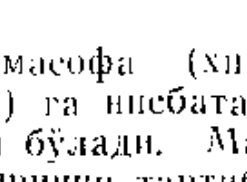
сигналини тенг интенсивликдаги дублетга ажратади; иккита протон ($CH_2$ группасидаги) қўшни группа протонларининг сигналини интенсивлик нисбатлари 1:2:1 бўлган триплетга ва, ниҳоят, учта протон ($CH_3$ группасидаги) қўшни группа протонлари сигналини интенсивлик нисбатлари 1:3:3:1 бўлган квартетга ажратади. Мультиплет чўққилари орасидаги герцларда ифодаланган масофа спин-спин таъсир константаси (ССТК) деийлади ва J ҳарфи билан белгиланади. J нинг қиймати молекуланинг химиявий тузилиши ва фазовий жойланишига боғлиқ. Масалан,



туташган



протонлар учун J = 2—8 гц бўлса,



учун эса J = 0—3,5 гц га тенг бўлади.

Агар спектрда мультиплетлар орасидаги масофа (химиявий силжишлар) спин-спин таъсир константаси (J) га нисбатан анча катта бўлса, симметрик мультиплетлар ҳосил бўлади. Масалан, 1:1, 1:2:1, 1:3:3:1 ва ҳоказо. Бундай спектр биринчи тартибли дейилади. Агар қўшни мультиплетлар химиявий силжишлари қиймати орасидаги фарқ ССТК (J) дан кичик бўлса, бу иккинчи тартибли спектр ҳисобланади. Бу ҳолларда спектр жуда мураккаблашиб кетади. Бундай мураккаб спектр ёки унинг бир қисми у ёки бу усуллар билан соддалаштирилади.

Спин-спин таъсир иккита ноэквивалент протон ўртасида вужудга келади. Бу протонлар қўшни углерод атомларида ёки битта углерод атомида бўлиши мумкин. Кўпроқ биринчи типдаги протонлар учрайди. Агар молекулада қўш ва уч боғ бўлса, таъсир масофаси ортади.

Шундай қилиб, спин-спин таъсир спектрни мураккаблаштирса ҳам унинг аҳамияти катта. Чунки, ундан фойдаланиб протоннинг қўшни атомлари тўғрисида жуда муҳим маълумотлар олинади. Бу эса, ўз навбатида, моддаиинг тузилишини аниқлашни осонлаштиради.

Хулоса қилиб шуни таъкидлашимиз лозимки, ЯМР-спектрларни спичиклаб ўрганиш фақат органик бирикмалар тузилиши тўғрисида маълумот беришгина қолмай, балки атомлар ёки атомлар группасининг фазовий жойлашуви, конфигурацияси ҳақида ҳам *тушунча беради.*

## Масс-спектрометрия

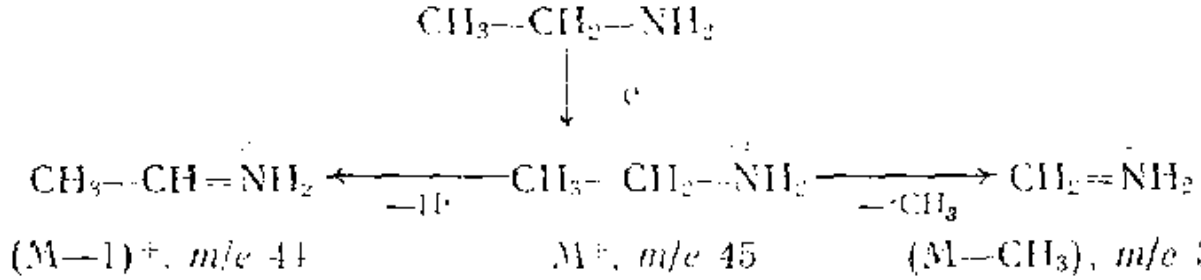
Органик бирикмаларнинг тузилишини ўрганишда қўлланиладиган муҳим физикавий усуллардан яна бири масс-спектрометриядир. Бу усул оптик ва радиоспектроскопик усуллардан тубдан

фарқ қилади. Масс-спектрометрия газ ҳолатидаги моддани масс-спектрометр деб аталадиган асбобда чуқур вакуумда ($10^{-7}$, $10^{-5}$ мм симоб устунида) электронлар оқими билан бомбардимон қилиб парчалаш ва ҳосил бўлган ионларини — «бўлак» ларни анализ қилишга асосланган. Органик моддалар электронлар оқими билан бомбардимон қилишидан олдин буғ ҳолатига ўтказилади, чунки буғ ҳолатида модданинг электронлар оқими билан тўқнашиши тезроқ содир бўлади.

Одатда, электронлар оқими энергияси 40—60 электрон-вольт (эв) атрофида бўлади. Бу энергия ионланиш энергиясидан ва молекуладаги богларни узиш учун керакли энергиядан анча кўп. Бомбардимон қилаётган электронлар таъсирида моддадан дастлаб битта электрон ажралиб чиқади ва молекуляр ион деб аталувчи катион ($M^+$) ҳосил бўлади. Ҳосил бўлган ион ($M^+$) нинг молекуляр массаси дастлабки органик модданинг массаси билан бир хил бўлишини ўз-ўзидан тушунарли. Сўнгра ҳосил бўлган молекуляр ион ($M^+$) нинг бир қисми, баъзан ҳаммаси парчаланади. Бунда ҳосил бўлган фрагментлар, асосан мусбат зарядланган ионлар, айрим ҳолларда эса 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 ўрганилаётган модда молекуласидан қандай ва қанча миқдорда фрагментлар ҳосил бўлганини аниқлаб, модда тузилиши ҳақида хулоса чиқариш мумкин. Органик моддалар чуқур вакуумда бомбардимон қилингани учун ионлар кам миқдорда ҳосил бўлади. Бу эса, ўз навбатида, спектрнинг мураккаблашиб кетмаслигини таъминлайди.

Одатда текширилаётган модда масс-спектрининг сезгирлиги юқори бўлган осциллографлар ёрдамида фотоқоғоз лентасига туширилади. Фотолентасига туширилган масс-спектр чизиқларининг ҳар бири маълум массани билдириб, бу катталик $m/e$ — массанинг зарядга нисбати сифатида қабул қилинган. Бу қиймат ионнинг спектрда қайси нуқтада жойлашишини белгилайди. Масалан, этиламин $CH_3-CH_2-NH_2$ нинг спектридаги $M^+$ 45 $m/e$, унинг фрагмент ионлари эса 30 $m/e$, 44 $m/e$ қийматларда кўринади (13-расм)

Молекуляр ва фрагмент ионларнинг ҳосил бўлишини қуйидагича ифодалаш мумкин:

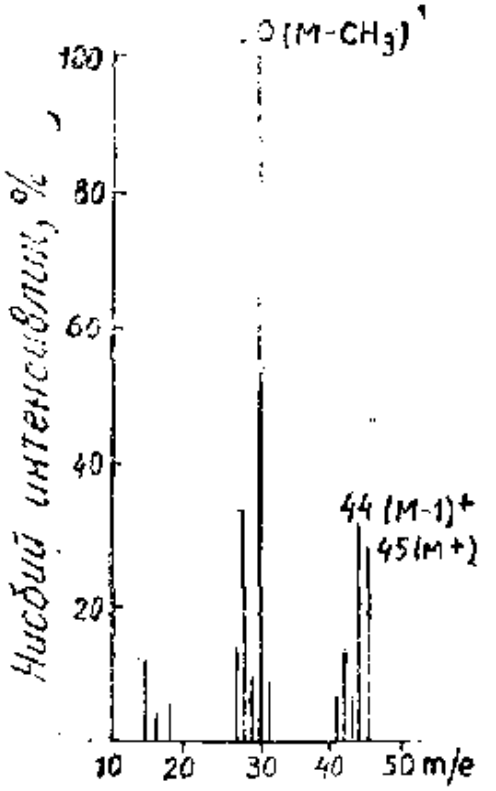



Масс-спектрни стандарт кўринишга келтириш учун спектрдаги энг юқори чўққини 100% — асосий сигнал деб қабул қилиб олинган, қолган чўққилари эса шунга нисбатан ҳисобланади. Расм

кўринишида олиш учун абсцисс ўқига *m/e* қийматларнинг ошиб бориш, ордината ўқига эса параллель равишда тегишли ионлар баланллигининг (заряд қувватининг %) қийматлари чизиб чиқилади (13-расм).

Масс-спектрометрия модданинг молекуляр массасини аниқлашга, изотоплар сақлаган аралашмаларни анализ қилишга, иккита модданинг бир хиллигини исботлашга, моддаларнинг тузилиши ҳақида хулоса чиқаришга имкон беради.

Масс-спектрометрия, айниқса бошқа физикавий усуллар: ИҚ- ва УБ-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.

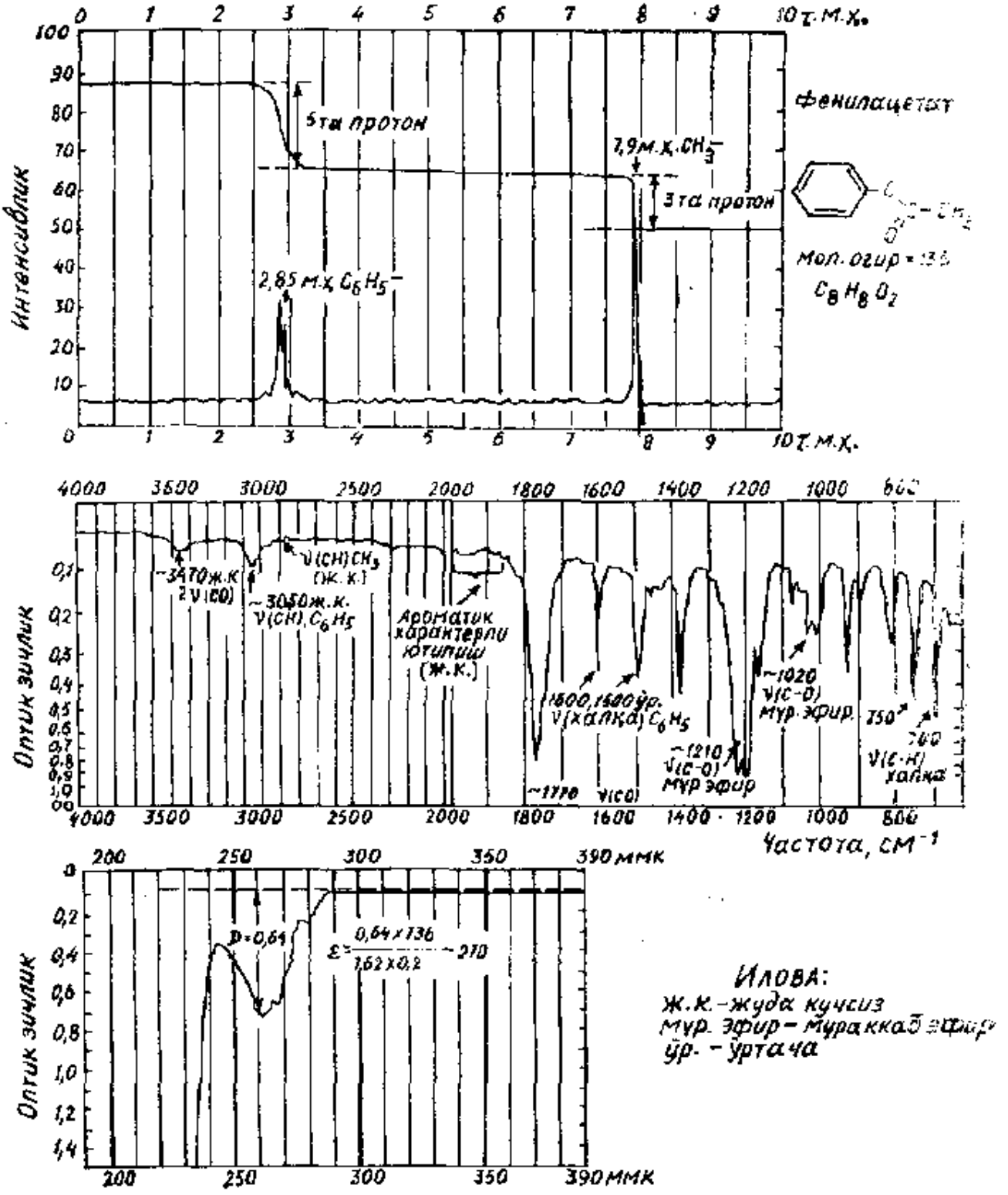



*13-расм.* Этиламиннинг стандарт кўринишга келтирилган масс-спектри.

Юқорида биз танишган физикавий усуллар биргаликда қўлланилганда, улар бир-бирини тўлдиради ва органик химия бўйича мутахассис учун молекула тузилишини ўрганишда яхши восита бўлиб хизмат қилади. Қуйидаги мисолда биз УБ-, ИҚ- ва ПМР-спектрларнинг биргаликда қўлланилиб, молекула тузилишини аниқланганлиги билан танишамиз. Молекуляр формуласи $C_8H_8O_2$ бўлган модданинг УБ-, ИҚ- ва ПМР-спектрларини ўрганиш натижасида унинг фенилацетат $C_6H_5—O—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—CH_3$ эканлиги тасдиқланган. Бу спектрлар 14-расмда тасвирланган. Спектрлар қуйидаги шароитда ёзиб олинган: ПМР ~ 1 моль/л $CCl_4$ да; ИҚ — суюқ юпқа қатламда; УБ — 16,2 мг модда 10 мл циклогександа эритилган, кюветанинг узунлиги $l = 2$ мм. Спектрларни анализ қилиш қуйидаги натижаларни олишга имкон берди.

**ПМР** — 7,9 м. ҳ. даги ягона чўққи ўз интенсивлиги жиҳатидан $CH_3—CO—O—$ даги учта протонга тўғри келади. Маркази 2,85 м. ҳ. да бўлган яхши ажралмаган мультиплет протонлар умумий сонининг 5/8 қисмига, яъни бензол ҳалқадаги бешта протонга тўғри келади.

**ИҚ** — фенил $C_6H_5—$ ~3050 $см^{-1}$, $\nu$ (CH); 1600 ва 1500 $см^{-1}$ ҳалқанинг тебраниши; 750—700 $см^{-1}$, $\nu$ (CH) бирламчи алмашинган ҳалқа. Мураккаб эфир группаси $—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—O—$ ~3470 $см^{-1}$ (жуда




*14-расм.* Фенилацетатнинг ПМР-, ИҚ- ва УБ-спектрлари.

кучсиз), 2 ν (CO); ~1770 $см^{-1}$, ν (CO); 1210 (жуда кучсиз ν ва 1020 $см^{-1}$, ν (C—O). Метил — $CH_3$ группага мос келадиган ютилиш соҳаларидан фақат 1370 $см^{-1}$, δ ($CH_3$) ни кўрсатиш мумкин. Бу маълумотлар молекула структурасига мос бўлиб, ПМР-спектри бермаган кислородли функциялар ҳақида маълумотлар беради. C=O нинг юқори частотали ва —C—O— нинг паст частотали валент тебранишлари молекулада фенолнинг мураккаб эфири мавжудлигидан ахборот беради.

**УБ** нинг ютилиш интенсивлигини ҳисоблаш учун фойдаланилган ноль чизиғи қарийб горизонталь тўғри чизиққа мос бўлиб

(диаграммада пунктир билан кўрсатилган) тоза эритувчи билан тўлдирилган кюветалар учун чизилгандир. 260 ммк максимумли соҳанинг ҳисоблаб топилган экстинкция коэффициенти (~270) бензол ҳалқаси учун хос бўлган қийматга яқин.

Шундай қилиб, бу мисолда ПМР-спектри ёрдамида водородларнинг сони, тури, молекулада жойланиши ҳақида, ИҚ-спектр ёрдамида молекуладаги мавжуд гуруҳларнинг турлари, айниқса, кислород сақлаган функциялар ҳақида ва, ниҳоят, УБ-спектр ёрдамида молекуладаги оралатма (конъюгирланган) қўш боғлар ҳақида маълумотлар олинди. Бу маълумотлар бир-бирини тўлдириб текширилаётган модда фенилацетат эканлигини исботлашга имкон берди.

Юқорида биз кўриб чиққан физикавий усуллардан ташқари органик химияда яна рентгенография, электронография, нейтронография ҳамда диполь моментини аниқлаш каби физикавий усуллар ҳам мавжуд.

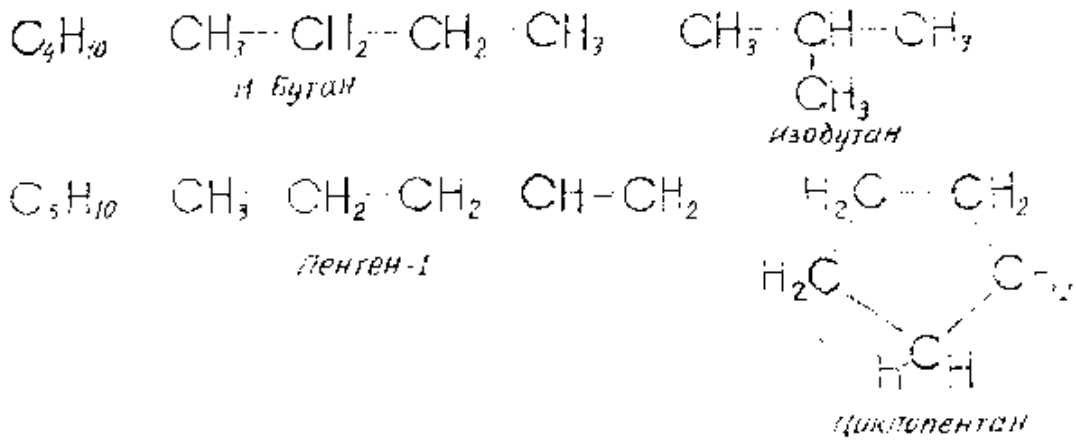
Биз бу бўлимда физикавий усулларнинг моҳияти ва ишлатилиши тўғрисида қисқача тўхталиб ўтдик, холос. Ушбу дарсликни ёзишда фойдаланилган ва китобнинг охирида келтирилган адабиётлардан бу усуллар ҳақида батафсил маълумот олиш мумкин.

## II боб. ОРГАНИК БИРИКМАЛАРНИНГ ФАЗОВИЙ ТУЗИЛИШИ

*Органик бирикмаларнинг фазовий тузилишини стереохимия ўрганади.* Стереохимияни уч ўлчовли фазодаги бирикмаларнинг химияси деб аташ мумкин. Бирикмаларнинг фазовий тузилиши фақатгина моддаларнинг физикавий ва химиявий хоссалари билан боғлиқ бўлмай, балки уларнинг биологик активлиги билан ҳам ўзаро боғлиқдир. Шунинг учун ҳам бўлажак провизорлар органик бирикмаларнинг фазовий тузилиши ва фазовий тузилиш билан биологик активлик ўртасидаги боғлиқлик ҳақида тушунчага эга бўлиши керак.

*Илгари кўриб ўтганимиздек, органик бирикмаларда битта таркибга эга бўлган моддага тузилиши ҳар хил бир неча бирикмалар тўғри келиши мумкин.* Бу ҳодиса и з о м е р и я деб, бир хил таркибли ҳар хил тузилишли бирикмалар эса и з о м е р л а р деб аталган эди. Органик химиянинг ривожланиши жараёнида изомерия тушунчаси кенгайиб стереохимиявий тасаввурлар ҳисобига янги мазмун билан бойиди. Ҳозирги вақтда *изомерлар деб таркиби бир хил, аммо табиати ёки атомлар орасидаги боғларнинг кетма-кетлиги ва уларнинг фазода жойлашиши билан фарқланадиган бирикмаларга айтилади.* Шу таърифга кўра изомерлар иккита асосий группага бўлинади: с т р у к т у р и з о м е р л а р ва с т е р е о и з о м е р л а р.

Структур изомерлар химиявий тузилиши билан ўзаро фарқланади, шунинг учун улар яна т у з и л и ш и з о м е р л а р и деб ҳам аталади. Бутан ва изобутан, пентен-1 ва циклопентан структур изомерларга мисол бўлади:




н-Бутан ва изобутан бир хил молекуляр формула $C_4H_{10}$ га эга, улардаги химиявий боғнинг табиати (σ-боғлар) ҳам бир, бироқ атомлар орасидаги боғларнинг кетма-кетлиги билан фарқланади. Пентен-1 ва циклопентанларнинг таркиби бир хил $C_5H_{10}$, аммо улар ҳам атомлараро боғларнинг кетма-кетлиги, ҳам боғларнинг табиати билан фарқланади: циклопентанда фақат σ-боғлар мавжуд бўлган ҳолда пентен-1 да ҳам σ-, ҳам π-боғлар мавжуд.

Структур изомерлар қатор группаларга бўлинади:

1. Занжир изомерияси (юқорида кўриб ўтилган бутан ва изобутан).

2. Ҳолат изомерияси:

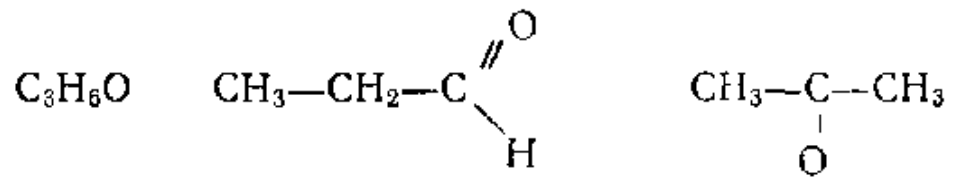
а) каррали боғларнинг ҳолатига кўра

$C_4H_8$ $CH_2=CH-CH_2-CH_3$ — бутен-1; $CH_3-CH=CH-CH_3$ — бутен-2

б) функционал группаларнинг ҳолатига кўра

$C_3H_8O$ $CH_3CH_2-CH_2OH$ — пропанол-1; $CH_3-CHOH-CH_3$ — пропанол-2

3. Функционал группалар изомерияси



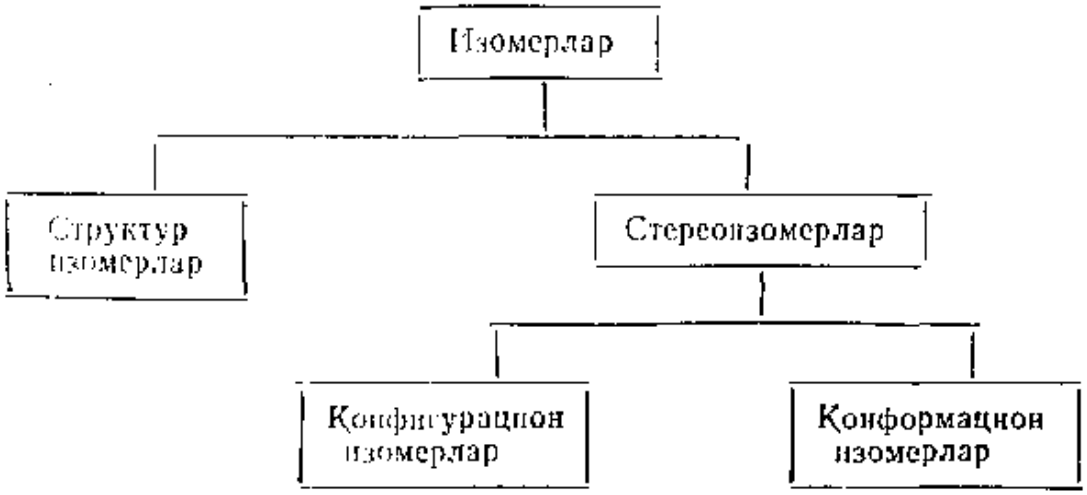

пропаналь; пропанон

Структур изомерия органик бирикмаларнинг кўп сонлилиги сабабларидан биридир. Масалан, $C_{13}H_{28}$ таркибли тўйинган углеводородга 802 та, $C_{20}H_{42}$ таркибга эса 366319 та изомер тўғри келади.

Стереоизомерлар молекуладаги атомлар ёки атомлар группасининг фазовий жойланиши билан тафовут қилинади. Стереохи-

мияда фазовий тафовутларни тасвирлаш учун иккита энг муҳим тушунчалар — **конфигурация** ва **конформациялардан** фойдаланилади.

Шундай қилиб, изомерларнинг классификациясини умумий тарзда қуйидагича тасаввур қилиш мумкин:




## КОНФИГУРАЦИЯ

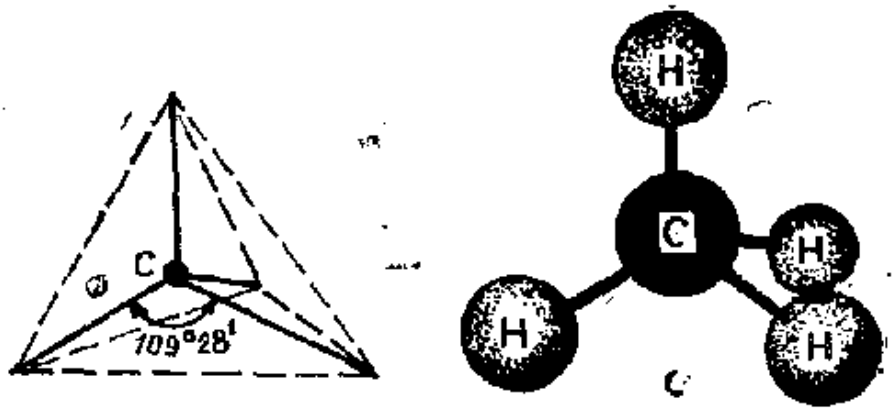
Конфигурация — молекуладаги атомларнинг фазода маълум тартибда жойлашишидир. Бир хил таркибга ва бир хил химиявий тузилишга эга бўлган органик бирикмалар конфигурацияси билан фарқланиши мумкин. Бундай бирикмалар **конфигурацион изомерлар** деб аталади.

Стереохимиянинг асосида **углерод атомининг тетраэдрик конфигурацияси** ҳақидаги Вант-Гоффнинг (1874) гипотезаси ётади. Бу гипотеза рентгенография ва электронография каби замонавий усуллар билан тўлиқ тасдиқланган.

Агар углерод атомидаги тўртта ўринбосарнинг ҳаммаси бир хил бўлса, у ҳолда углерод атомининг фазовий модели тўғри **тетраэдр** шаклида бўлиб, унинг марказида углерод атоми, учларида эса ўринбосарлар жойлашган бўлади. Бундай жойлашишда валент бурчаклар 109°28′ га тенг бўлади. Бундай бурчакни **нормал бурчак** деб аташ қабул қилинган. Метан $CH_4$, углерод (IV)-хлорид $CCl_4$ каби молекулаларда углерод атомининг фазовий модели тўғри тетраэдр шаклида бўлади (15-расм).

Углерод атоми билан бириккан ўринбосарлар бир хил бўлмаган ҳолларда валент бурчаклар нормал ҳолатдан бир неча градусга оғиши мумкин. Масалан, метилхлорид $CH_3Cl$ да углерод атоми тетраэдрик конфигурацияга эга бўлса ҳам, H—C—H даги валент бурчак 111° га тенг бўлади. Тўйинган углеводородларда углерод атомлари орасидаги валент бурчаклар 111—113° оралиғида ётади.

$sp^3$-Гибридланган ҳолатдаги углерод атоми тетраэдрик конфигурацияга эга бўлгани учун, бундай углерод атоми **тетраэдрик углерод атоми** деб ҳам аталади. Тетраэдрик углерод атоми тўйинган углеводородлар ва уларнинг ҳосилалари учун характерлидир. $sp^2$-Гибридланган ҳолатдаги углерод атомида учта ўринбо-

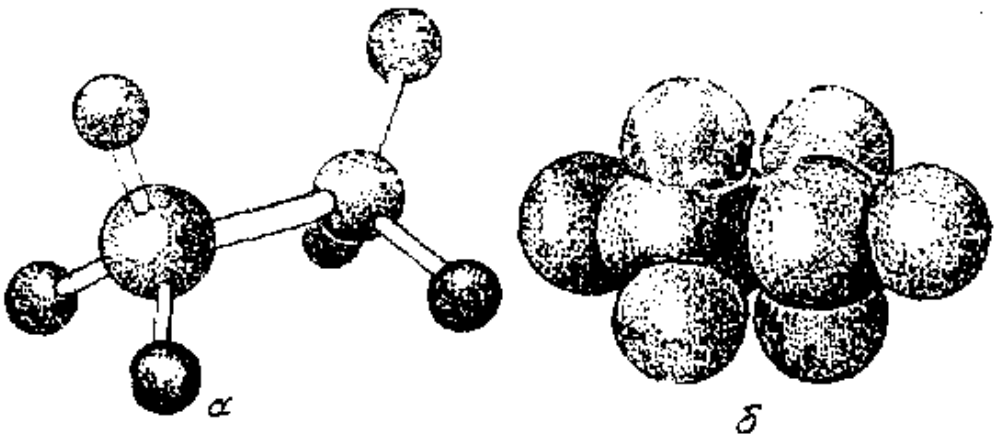



*15-расм.* Метан молекуласидаги $sp^3$-гибридлашган углерод атомининг тетраэдрик конфигурацияси.

сар углерод билан бир текисликда ётади. Бундай углерод атоми ва унинг боғларининг жойлашишига нисбатан *я с с и к о н ф и г у р а ц и я* деб аталадиган ибора қўлланилади.

## МОЛЕКУЛАЛАРНИНГ МОДЕЛЛАРИ ВА СТЕРЕОХИМИЯВИЙ ФОРМУЛАЛАР

Органик молекулаларнинг фазовий тузилиши ҳақидаги образли тасаввурни *м о л е к у л я р м о д е л л а р* беради. Молекуляр моделларнинг бир неча тури маълум бўлиб, уларнинг энг оддийси *ш а р с т е р ж е н л и* моделлардир. Бундай моделлар атомларнинг фазода ўзаро жойлашишини кўрсатса-да, молекула ичидаги бўшлиқ тўлганлиги ҳақида тўғри тасаввур бермайди (15-расмга қаранг). Шарстерженли моделларда валент бурчакларни ва оддий боғлар атрофидаги айланишни яққол кўрсатиш мумкин (16-расм, *а*).




*16-расм.* Молекуляр моделлар. Тушунтириш текстда берилган.

Атомлараро масофаларни ҳисобга олган ҳолда молекула ичидаги бўшлиқ тўлганлигини кўрсатиш учун Стюарт-Бриглеб моделлари (16-расм, *б*) қулайдир. Стюарт-Бриглеб моделларида валент

бурчаклар билан бир қаторда атомлар шакли, атомлараро масофалар ҳам акс эттирилган, бирламчи, иккиламчи, учламчи ва ароматик боғлар билан бириккан углерод атомларининг, шунингдек, оддий ёки қўш боғ билан бириккан кислороднинг шакллари алоҳида-алоҳида кўрсатилган.

Кейинги йилларда янада такомиллаштирилган — 1952 йилда Хартли ва Робинзон томонидан эълон қилинган маълумотлар асосида ясалган Куртольд моделидан фойдалана бошланди. Бу моделлар атомлар шакли ва аниқ ўлчамларини акс эттириш билан бирга жуда эластик бўлиб, валент бурчакларининг озгина ўзгаришини ҳам кўрсатишга имкон беради.

Молекуляр моддалар макромолекулаларнинг фазовий тузилишини ўрганишда айниқса фойдалидир.

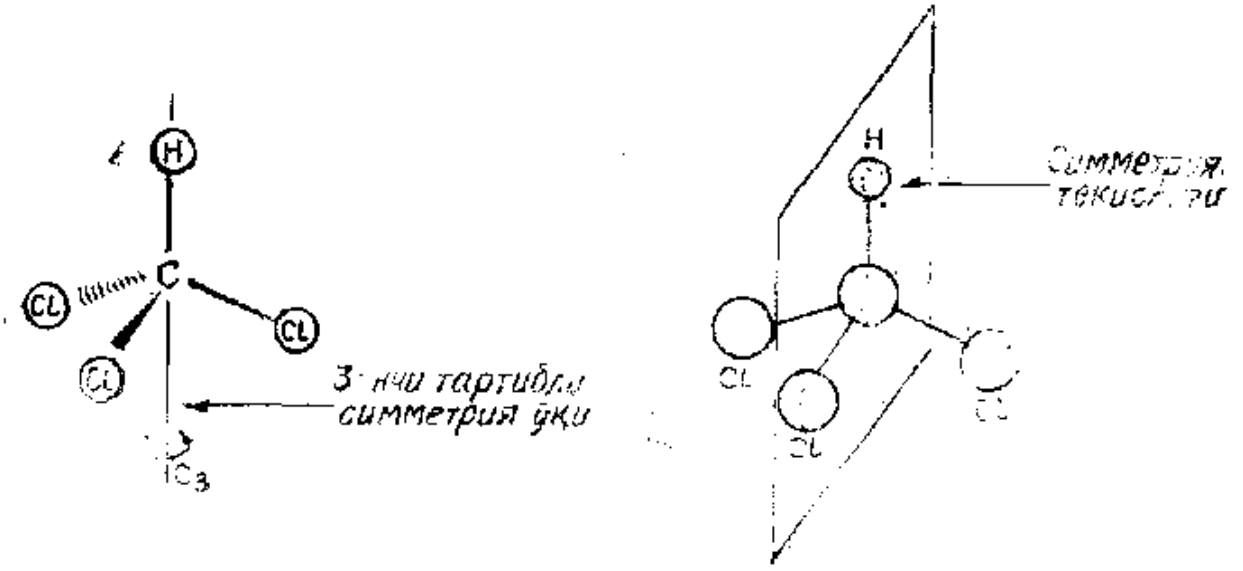
Молекуланинг фазовий тузилишини текисликда (қоғозда) ифодалаш учун стереохимиявий формулалардан фойдаланилади. Стереохимиявий формулаларнинг кўринишларидан бири п е р с п е к т и в формулалардир. Ундан ташқари, энантиомерларни текисликда ифодалаш учун **Фишернинг проекцион** формулаларидан, конформацияни ифодалашда эса **Ньюменнинг проекцион** формулаларидан фойдаланилади. Бу формулалар ва уларнинг ҳосил қилиш усуллари билан тегишли мавзуларда танишиб чиқамиз.

## МОЛЕКУЛАЛАРНИНГ СИММЕТРИЯСИ

Органик молекулани геометрик жисм деб қараш ва унга нисбатан геометрик шакллар симметрияси тушунчасини қўллаш мумкин. Симметриянинг асосий элементлари — симметрия ўқи, симметрия маркази ва симметрия текислигидир.

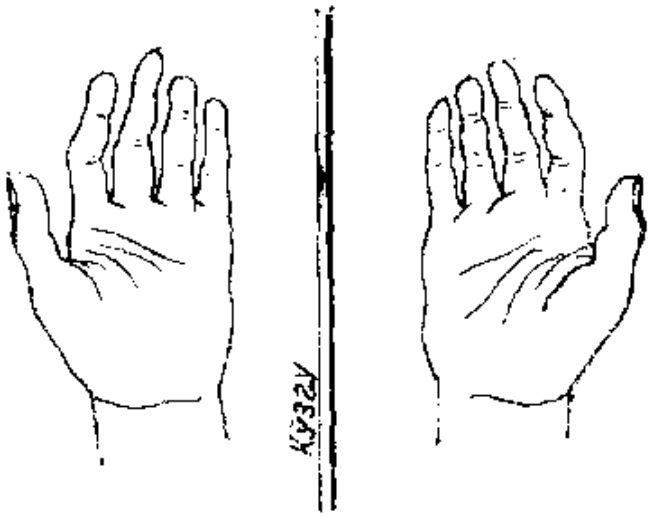
Агар молекула ўз ўқи атрофида $\frac{360^\circ}{n}$ бурчакка айланганда у ўзининг дастлабки структураси устига $n$ марта тўла тушса, бундай **ўқ $n$- тартибли симметрия ўқи** дейилади. Оддий ҳолларда ҳар бир молекула биринчи тартибли $n=1$ симметрия ўқига эга бўлади, чунки бу ҳолда у ўз ўқи атрофида 360° га айланганда ўз-ўзини қоплайди. Аммо органик молекулаларда иккинчи, учинчи ва ҳоказо тартибли симметрия ўқлари бўлиши мумкин. Масалан, хлороформ молекуласида С—Н боғи учинчи тартибли симметрия ўқига мос келади, яъни унинг устига тўла тушади. Бу — молекула С—Н боғи атрофида ҳар гал 120° га айланганда у ўзининг дастлабки структурасининг устига тўлиқ тушади деган маънони билдиради (17-расм, *а*).

Симметрия текислиги — молекула ёки углерод ва унинг ўринбосарлари орқали ўтадиган ҳамда молекулани тенг икки қисмга бўладиган тасаввурдаги текисликдир. Масалан, хлороформ молекуласининг H—C—Cl фрагменти орқали ўтадиган текислик симметрия текислигидир (17-расм, *б*). Шу билан бирга симметрия текислигига эга бўлмаган органик молекулалар ҳам мавжуд ва бундай молекулалар ўзининг кўзгудаги аксининг устига тўлиқ тушмайди. Органик молекуланинг бу хоссаси х и р а л л и к деб,




*17-расм.* Хлороформ молекуласининг симметрия элементлари. Тушунтириш **текстда берилган.**

молекуланинг ўзи эса — хираль молекула деб аталади (грекча cheir — қўл сўзидан олинган). «Хираллик» ибораси қандайдир иккита предмет бир-бирига нисбатан худди чап ва ўнг қўллар каби муносабатда эканлигини англатади, яъни улар бир-бирига нисбатан предмет ва унинг кўзгудаги акси каби бўлиб, бир-бирининг устига *сира* тўлиқ тушмайди (18-расм). Атрофимизда

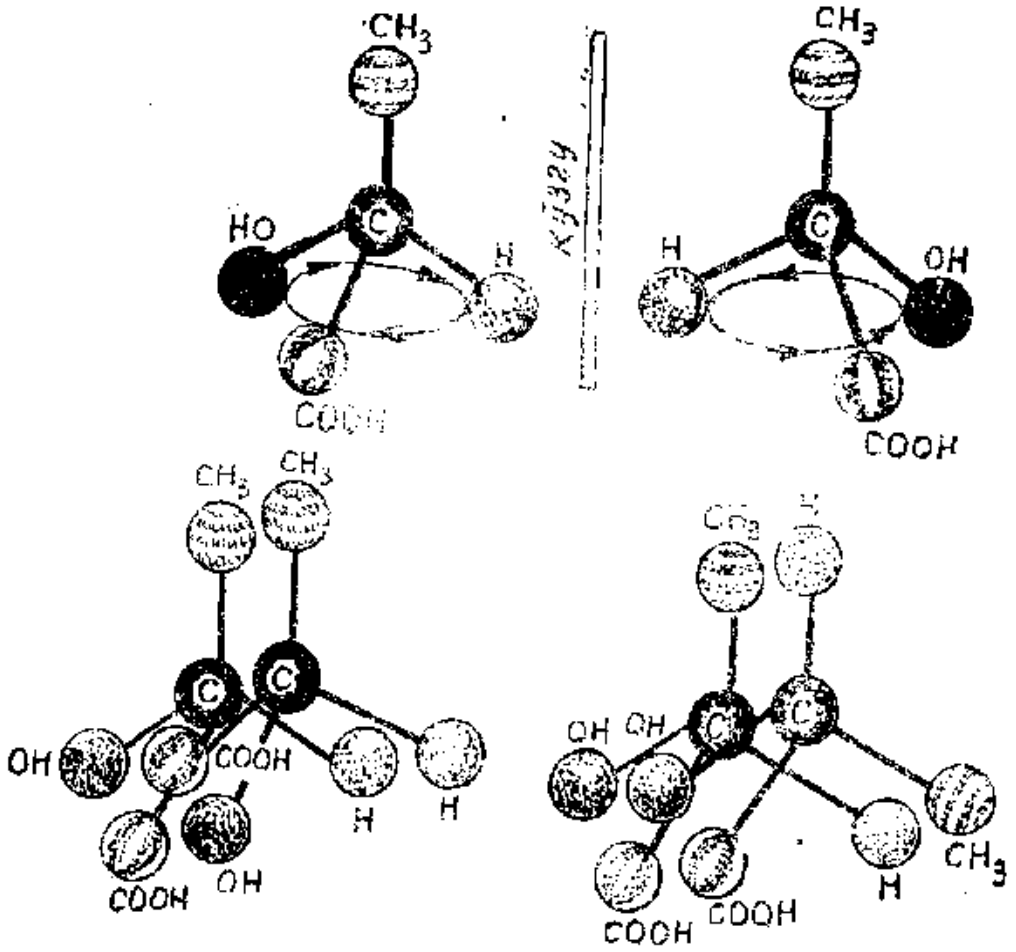



*18-расм.* Хираль объектлар.

хираль объектлар кўп учрайди: бир жуфт ботинка, бир жуфт қўлқоп, оёқларнинг товони, чап ва ўнг қулоқ ва ҳоказо. Чап қўлга ўнг қўлқопни кийдириш мумкин эмаслиги предмет ва унинг кўзгудаги аксининг бир-бирининг устига тўлиқ тушмаслигига яққол мисол бўлади. Шундай қилиб, *хираллик биринчи навбатда химиявий эмас*, балки геометрик тушунчадир.

Молекуланинг хираллигини аниқлаш учун, аввало, шу молекула

ва унинг кўзгудаги аксининг моделини тузиш, сўнгра эса уларнинг фазода бир-бирининг устига тўлиқ тушмаслигига ишонч ҳосил қилиш лозим (19-расм). Бу усул молекула хираллик хоссасига эгами ёки йўқми деган саволга аниқ жавоб беради, аммо у унча қулай эмас. Бирмунча малакага эга бўлинса, моделларни тузмасдан ҳам, стереохимиявий формулалар асосида симметрия текислигининг мавжудлиги ёки йўқлиги, яъни органик молекуланинг хираллиги ҳақида хулоса чиқариш мумкин.



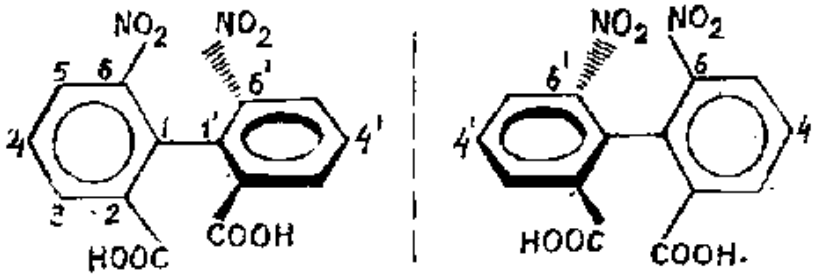

***19-расм.*** **Хираль молекулалар.**

Энг оддий ҳолда молекула хираль бўлиши учун унда хираллик маркази бўлиши керак. Тўртта ҳар хил ўринбосарлар тутган $sp^3$-гибридланган атом (углерод, азот, кремний, германий ва бошқалар) хираллик маркази бўлади. Бундай атом хираль атом дейилади. Органик бирикмалар ичида углероднинг хираль атомини сақлаган бирикмалар энг катта аҳамиятга эга. Бундай углерод атомида симметрия элементлари йўқлиги туфайли уни яна ассиметрик углерод атоми дейилади ва C* каби белгиланади.

Кўпинча молекулада хираль атомнинг мавжудлиги шу молекуланинг хираллигини кўрсатади. Бироқ, шуни унутмаслик керакки, хираллик марказининг мавжудлиги молекулада хираллик намоён бўлишининг бирдан-бир ва етарли шарти эмас. Кейинчалик моле-

куласида иккита хираль углерод атомларининг мавжудлигига қарамай, умуман симметрия текислигига эга ва шунинг учун ҳам ахираль бўлган бирикмалар ҳам учрайди.

Баъзи ҳолларда молекулада хираль углерод атомларининг йўқлигига қарамай, у хиралликни намоён қилади. Бунга молекуланинг носимметриклиги сабаб бўлади. Бундай молекулаларнинг фазовий тузилиши текширилса, уларда симметрия текислигининг йўқлигини ва бинобарин бу молекулаларнинг хираллигини кўриш




*20-расм.* 6, 6'- Динитродифен кислота.

мумкин. Масалан, 6,6'- динитродифен кислота молекуласи хираль молекула бўлиб, у иккита кўзгу изомери шаклида бўлади. Бунга сабаб *о*- ҳолатда жойлашган катта ҳажмли ўринбосарларнинг мавжудлиги туфайли бензол ҳалқаларини бириктирувчи С—С боғи атрофида эркин айланишнинг бўлмаслигидир. Фазовий эффект туфайли бир ҳалқадаги нитрогруппа иккинчи ҳалқадаги нитрогруппа ёки карбоксил группа қаршисига кела олмайди. Бундай молекула симметрия текислигига эга эмас, кўзгудаги тасвири молекуланинг ўзи билан устма-уст тушмайди. 6,6'- динитродифен кислота иккита оптик антиподларга оптик актив алкалоидлар билан кристаллантириб ажратилади.

## ЭНАНТИОМЕРЛАР ВА ДИАСТЕРЕОМЕРЛАР

Молекулаларнинг симметриялилик хоссалари стереоизомерларнинг (конформацион ва конфигурацион турлари) **энантиомерлар** ва **диастереомерларга** бўлиниши асосида ётади.

Энантиомерлар — молекулалари ўзаро предмет ва унинг кўзгудаги тасвири каби бўлган стереоизомерлардир.

Диастереомерлар — бири иккинчисининг кўзгудаги тасвири бўлмаган ва ҳар хил физикавий ва химиявий хоссаларга эга бўлган стереоизомерлардир.

Энантиомерларнинг физикавий ва химиявий хоссалари бир хил бўлади. Уларнинг қайнаш температураси, суюқланиш температураси, эрувчанлиги бир хил бўлади, бир турдаги реакцияларга бир хил тезлик билан киришади. Кўпинча энантиомерларни фарқ қилиш учун уларга қутбланган нур таъсир эттирилади. Энантиомерлар қутбланган нур сатҳини буриш хоссасига, яъни оптик активликка эга. Шу туфайли улар яна оптик изомерлар деб

ҳам аталади. Оптик изомерлар ёки энантиомерларнинг қутбланган нур сатҳини буриш бурчаги [α] нинг қиймати бир хил, аммо йўналиши тескари: изомерларнинг бири чапга бурса, иккинчиси ўнгга бурадн. Шунинг учун энантиомерлар яна оптик антиподлар деб ҳам аталади. Ўнгга буриш (+), чапга буриш (−) белгилари билан ифодаланади. Тенг миқдордаги энантиомерларнинг аралашмаси рацемат деб аталади. Рацемат оптик активликка эга эмас. Моддаиинг оптик фаолиятга эга эмаслигини кўрсатиш учун бирикма номининг олдига (±) ёки r белгиси қўйилади.

Шундай қилиб, энантиомерлар, оптик антиподлар, оптик изомерлар бир маънони билдиради.

Буриш бурчагининг белгиси ва қийматини олдиндан айтиш мумкин эмас, улар приборлар — полярнметр ва спектрополярнметрлар ёрдамида тажриба йўли билан аниқланади.

Баъзи бир ноорганик бирикмалар (кварц, натрий хлорат, калий бромат) ҳам оптик активликни намоён қилади. Аммо бу ерда оптик активлик фақат бирикмаларнинг кристаллик тузилишидаги ўзига хослик билан боғлиқ ва у бирикмалар эригаида йўқолади. Органик бирикмалар эса эриган, шунингдек газ ҳолатда ҳам оптик фаолиятни намоён қилади, чунки уларда оптик активлик молекуланинг тузилишидаги ўзига хослик билан боғлиқ.

Энантиомерлардан фарқли равишда диастереомерлар бир-биридан хоссалари билан сезиларли фарқланади. Шунинг учун ҳам уларни органик бирикмаларни ажратишнинг олдий усуллари ёрдамида бир-биридан ажратиш мумкин.

Диастереомерия тушунчаси стереоизомерларнинг кенг доирасини ўз ичига олади. Улардан энг муҳимлари иккита: σ- диастереомерлар ва л- диастереомерлардир.

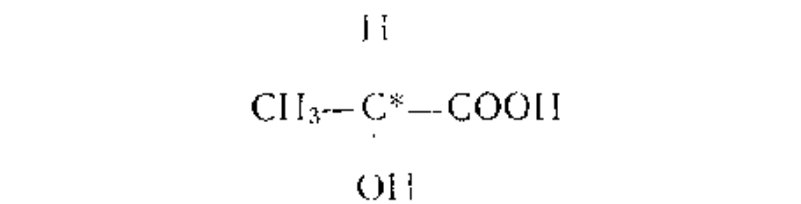
## БИТТА ХИРАЛЛИК МАРКАЗИ САҚЛАГАН СТЕРЕОИЗОМЕРЛАР

Битта асимметрик углерод атоми сақлаган 2-оксипропан кислота (сут кислота) $CH_3 — CHOH — COOH$ стереоизомерлари битта хираллик марказини сақлаган табиий энантиомерлар жуфтига аньанавий мисол бўлади. Сут кислота биринчи марта 1780 йили немис химиги Шееле томонидан ачиган сутдан ажратиб олинган. Шунинг учун у сут кислота ёки **ачиган сут кислота** деб аталган. Сут кислота ачиган карамда, тузланган бодрингда ва ҳоказоларда учрайди.

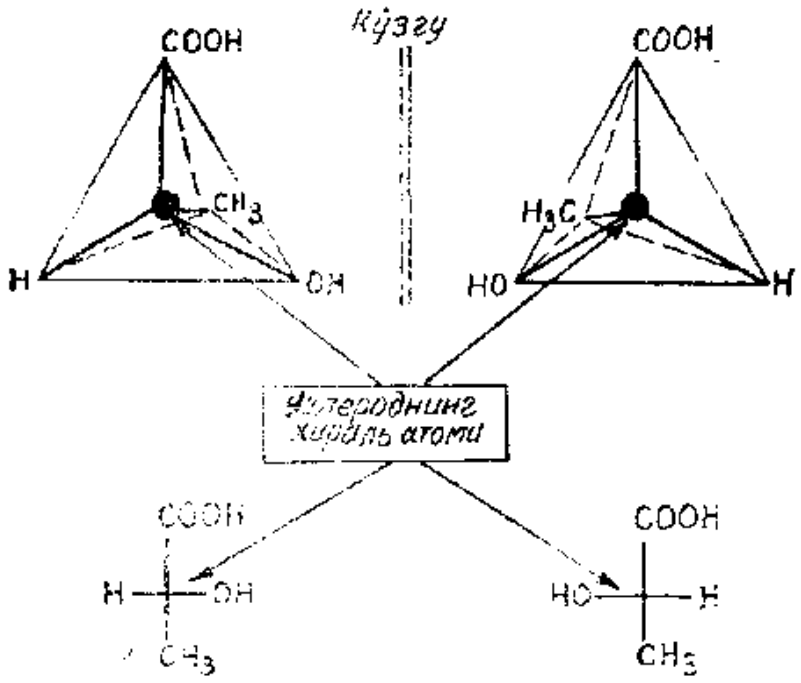
Бирмунча кейинроқ, 1804 йилда швед химиги Й. Берцелиус сут кислотага ўхшаш моддаиинг мускул тўқималарида мавжудлигини аниқлади. 1832 йилда немис олими Ю. Либих бу моддани мускул тўқималаридан ажратиб олди ва унга **гўшт-сут кислота** деб ном берди. Гўшт- сут кислота таркиби ва тузилишига кўра ачиган сут кислотага ўхшаш эди. Бироқ бу кислоталарнинг хоссаларида фарқ ҳам бор эди — ачиган сут кислота оптик активликка эга бўлмаган ҳолда, гўшт- сут кислота қутбланган нур текислигини ўнгга буриш хоссасига эга эди $[\alpha]_D^{22} = +2{,}6^0$ (2,5% ли сувли эритма).

Ниҳоят, шакар моддалар махсус микроорганизм (Bacillus acidi laevolactici) ёрдамида ачитилганда сут кислотанинг учинчи хили олинди ва у **махсус сут кислота** деб аталди. Махсус сут кислота қутбланган нур текислигини чапга буриш хоссасига эга бўлиб, бундаги буриш бурчаги гўшт-сут кислота ўнгга бурадиган бурчакка айнан тенг $[\alpha]_D^{22} = -2{,}6^0$ (2,5% ли сувли эритма).

Шундай қилиб, юқорида ҳосил қилинган уч хил сут кислота таркиби ва тузилиши жиҳатдан бир-бирига ўхшаш бўлиб чиқди. Улар химиявий хоссалари жиҳатидан ҳам фарқланмайди. Аммо бу кислоталар оптик активлиги билан фарқланади. Сут кислоталарнинг физикавий хоссасидаги бу фарқни оптик изомерия ёрдамида батафсил тушунтирилади. Сут кислота формуласидан кўриниб турибдики, унинг молекуласида карбоксил, водород, метил группа ва гидроксил билан боғланган асимметрик углерод атоми бор.



Фазода атом ва атомлар группасининг асимметрик углерод атоми атрофида турлича жойлашганлиги сут кислота молекулаларининг тетраэдрик моделида яхши тасвирланган (21-расмнинг




*21-расм.* Сут кислотанинг энантиомерлари. Тушунтириш текстда берилган.

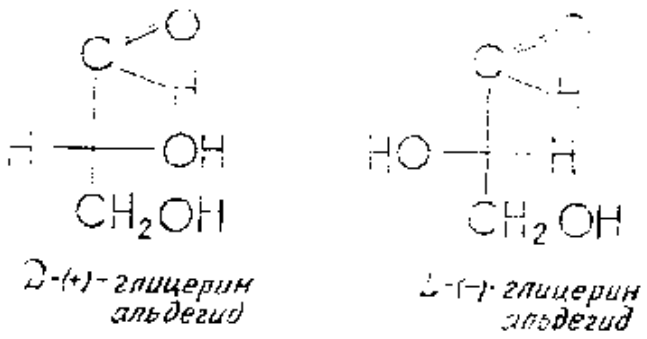
юқорисига қаранг). Изомерларнинг ҳар иккала модели бир-бирига жуда ўхшаш, аммо синчиклаб қаралганда улар бир-бирининг кўзгудаги тасвири эканлиги сезилади.

Демак, сут кислотанинг икки тури, яъни гўшт-сут кислота ва махсус сут кислота бир-бирининг кўзгудаги аксидир, яъни улар энантиомерлардир.

Энантиомерлар бир-бирига жуда ўхшаш бўлса-да, айнан бир хил эмас, чунки бир изомернинг молекуляр модели ҳамма функционал группалари билан иккинчи изомер моделининг функционал группаларига мос тушмайди. Энантиомерлар ёки оптик антиподлар орасидаги бу фарқни яққол кўрсатиш учун уларнинг проекцион ёки конфигурацион формулаларини ҳосил қиламиз. Энантиомерларни текисликда тасвирлаш учун Фишернинг проекцион формулаларидан фойдаланилади. Бунда қоғоз текислигига тетраэдрнинг проекцияси туширилади. Тетраэдрнинг уч ўлчовли фазода қандай жойлашганлиги ва уни кузатувчи қайси томондан кузатаётганлигига боғлиқ ҳолда битта бирикма учун бир неча тасвир (проекция) олиниши мумкин. Шунинг учун тетраэдрни жойлаштириш қоидаларига риоя қилиш керак. Масалан, оксикислоталар (шунингдек аминокислоталар, галогенкислоталар) да тетраэдр шундай жойлаштириладики, бунда карбоксил группа тетраэдрнинг юқорисида, кузатувчи томонга қараган горизонтал қиррада эса водород атоми ва гидроксил (шунингдек аминогруппа, галогенлар) жойлашган бўлади. Тетраэдрнинг марказида жойлашган асимметрик углерод атоми проекцияда шу углеродни карбоксил билан боғлаб турган вертикал чизиқнинг горизонтал чизиқ билан кесишган нуқтасида жойлаштирилади ва символ билан белгиланмайди. Горизонтал чизиқда кузатувчи томонга қараган ўринбосарлар, вертикал чизиқнинг юқорисида карбоксил группа, пастига эса кузатувчидан узоқда жойлашган ўринбосар қўйилади. Натижада, сут кислота энантиомерларининг Фишернинг проекцион формулалари билан ифодаланган тасвири ҳосил қилинади (21-расмнинг пастига қаранг).

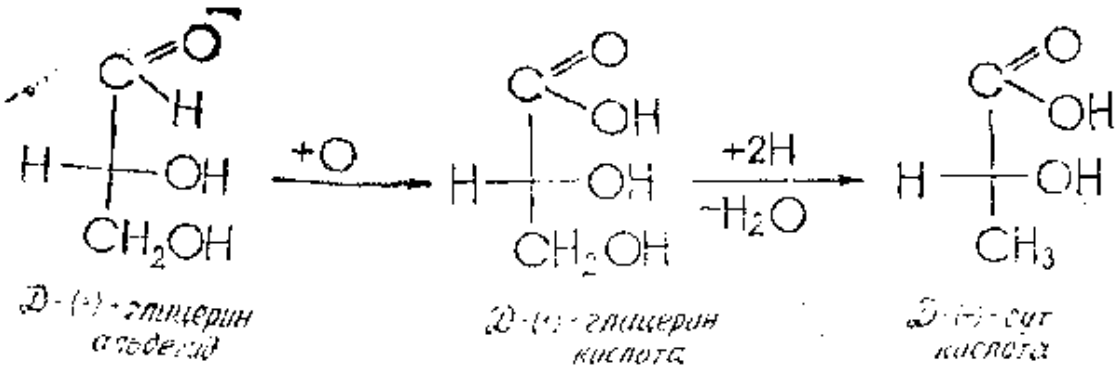
Хўш, қайси бир проекцион формулага ўнгга бурувчи изомер — гўшт-сут кислота, қайси бирига чапга бурувчи изомер — махсус сут кислота тўғри келади?

Бу муаммони ҳал қилиш учун сут кислота энантиомерларининг конфигурацияси ўнгга ва чапга бурувчи D (dextrum -ўнг) ва L (laevus -чап) глицерин альдегидининг конфигурацияси билан таққосланади:

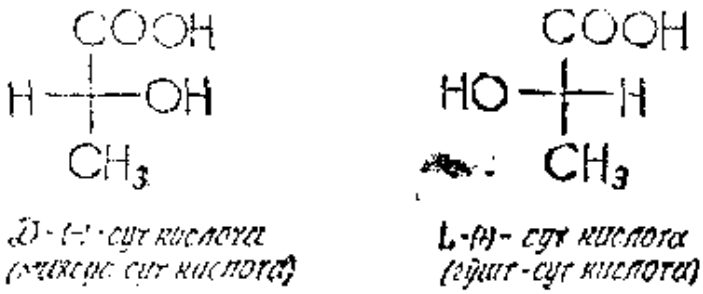



*D-(+)-глицерин альдегид* *L-(-)-глицерин альдегид*

1906 йили рус олими М. А. Розанов оптик актив моддаларнинг нисбий конфигурациясини аниқлаш учун **конфигурацион стандарт** сифатида глицерин альдегидининг энантиомерларини таклиф қилди. Оптик актив моддани глицерин альдегид билан таққослаш у ёки бу химиявий ўзгартиш ёрдамида амалга оширилади, масалан, D- глицерин альдегид D- сут кислотага айлантирилади:




Демак, махсус сут кислотага D конфигурация, гўшт- сут кислотага L конфигурация тўғри келади:




Сут кислотанинг учинчи тури, яъни оптик ноактив ачиган сут кислота тузилишини Л. Пастер аниқлади. Оптик ноактив сут кислота тенг миқдорлари ўнг ва чапга бурувчи изомерларнинг аралашмасидан ташкил топган, уларнинг молекулалари жуфт-жуфт бўлиб бириккандир. Бундай бирикишда бир изомернинг ўнгга бурилиши, бошқа оптик изомернинг чапга бурилиши билан тамоман йўқотилади, натижада, модда оптик ноактив бўлиб қолади. Демак, ачиган сут кислота рацемат экан.

## НИСБИЙ ВА АБСОЛЮТ КОНФИГУРАЦИЯ

**Абсолют конфигурацияни,** яъни фазода хираль марказ атрофида ўринбосарларнинг ҳақиқий жойланишини аниқлаш имконияти фақат замонавий физик-химиявий усуллар, жумладан, рентгеноструктур анализ усули вужудга келгандан кейин туғилди. Абсолют конфигурацияси аниқланган биринчи бирикма (+)- вино кислота бўлди.

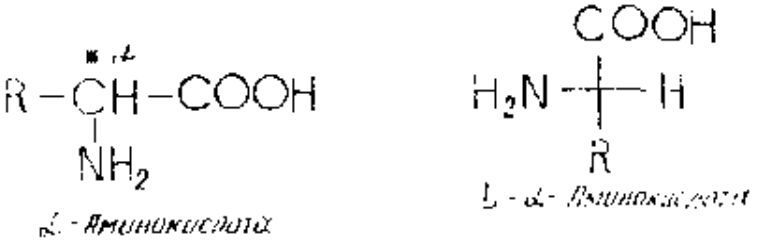
Абсолют конфигурацияни топиш анча сермеҳнат ва мураккаб жараёндир. Бироқ кўпдан-кўп бирикмаларнинг ҳар бири учун абсолют конфигурацияни топишга эҳтиёж ҳам йўқ. Бир неча бир-

рикмаларнинг абсолют конфигурацияси аниқлангандан кейин қолган бирикмаларнинг конфигурациясини э т а л о н бирикмаларнинг абсолют конфигурацияси билан таққослаб аниқлаш имконияти туғилди. Ана шу йўл билан аниқланган конфигурация **н и с б и й конфигурация** деб аталади.

Юқорида кўриб ўтилганидек, 1906 йили М. А. Розанов ана шундай эталон бирикма — к о н ф и г у р а ц и о н с т а н д а р т сифатида ўнга ва чапга бурувчи глицерин альдегидларни таклиф қилди. Бунда у ихтиёрий равишда глицерин альдегидининг ўнга бурувчи энантиомери D-, чапга бурувчи энантиомери эса L- конфигурацияга эга бўлишини қайд қилди.

(+)-Глицерин альдегид учун ихтиёрий равишда қайд этилган D- конфигурация кейинчалик тажриба йўли билан тасдиқланди ва у а б с о л ю т к о н ф и г у р а ц и я деб эътироф этилди. Шундай қилиб, D ва L бош ҳарфлари стереохимиявий номенклатуранинг белгилари бўлиб қолди. Ҳозирги вақтда молекуласида хираллик маркази (асимметрик углерод атоми) бўлган бирикмалар D- ва L- стереохимиявий қаторларга бўлинади. Агар Фишернинг проекцион формуласида — OH, — $NH_2$, галогенлар каби функционал группалар вертикаль чизиқнинг ўнг томонида, водород атоми эса чап томонида жойлашса, бундай бирикмалар D- стереохимиявий қаторга, *аксинча жойлашганда эса L- стереохимиявий қаторга* киритилади.

Масалан, оқсил таркибига кирадиган α- аминокислоталар аксарият L-қаторга киради. Демак, Фишернинг проекцион формуласида α-аминокислотанинг аминогруппаси L-глицерин альдегиднинг гидроксил группасига ўхшаш чап томонда бўлади:




*L-Аминокислота* *L-α-Аминокислота*

Шуни айтиш керакки, буриш белгиси билан конфигурация орасида узвий боғлиқлик йўқ, ҳамавақт ҳам D- қатордаги моддалар ўнга, L-қатордаги моддалар чапга буравермайди, чунки бурилиш фақат атомлар ва атом группаларининг умумий жойлашишига эмас, балки қайси группанинг хираллик маркази билан боғланганлигига боғлиқ. Масалан, водород ва гидроксил группаларнинг хираль углерод атомига нисбатан қандай жойлашишига қарағанда D- сут кислота D- глицерин альдегидга ўхшайди, аммо D- глицерин альдегид ўнга (+), D- сут кислота эса чапга (—) бурайди. L- глицерин альдегид ва L- сут кислоталар ҳам H ва OH ларнинг бир хил жойлашганлигига қарамай, қутбланиш текислигини қарама-қарши томонга бурайди.

Шундай қилиб, фақат конфигурацияни эмас, балки қутбланиш

текислигини буришни ҳам ифодалаш лозим бўлса, моддалар номининг олдига D ёки L ҳарфларигина эмас, балки ўнгга буришни ифодаловчи (+) ёки чапга буришни ифодаловчи (—) шпоралари ҳам қўйилади.

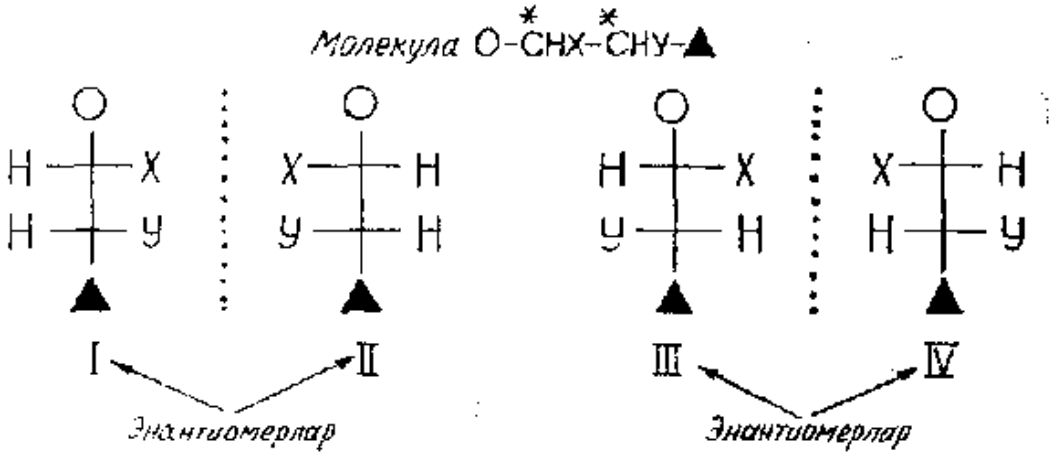
## БИР НЕЧА ХИРАЛЛИК МАРКАЗИ САҚЛАГАН СТЕРЕОИЗОМЕРЛАР

Кўпгина биологик муҳим моддалар ўз молекуласида бирдан ортиқ хираллик марказини сақлайди. Молекула битта хираллик марказига эга бўлса иккита стереоизомерга, иккита хираллик марказига эга бўлса тўртта стереоизомерга эга бўлиб, хираллик марказларининг сони ортиб бориши ҳисобига стереоизомерлар сони тезда кўпайиб боради. Хираллик марказларининг сони бир нечта бўлса, стереоизомерларининг сони қуйидаги Вант-Гофф формуласи бўйича ҳисобланади:

$$N = 2^n$$

Бунда $N$ — стереоизомерларининг сони, $n$ — молекуладаги хираллик марказларининг сони.

Иккита хираллик марказига эга бўлган молекула учун қуйидаги стереоизомер формулалар бўлиши мумкин:



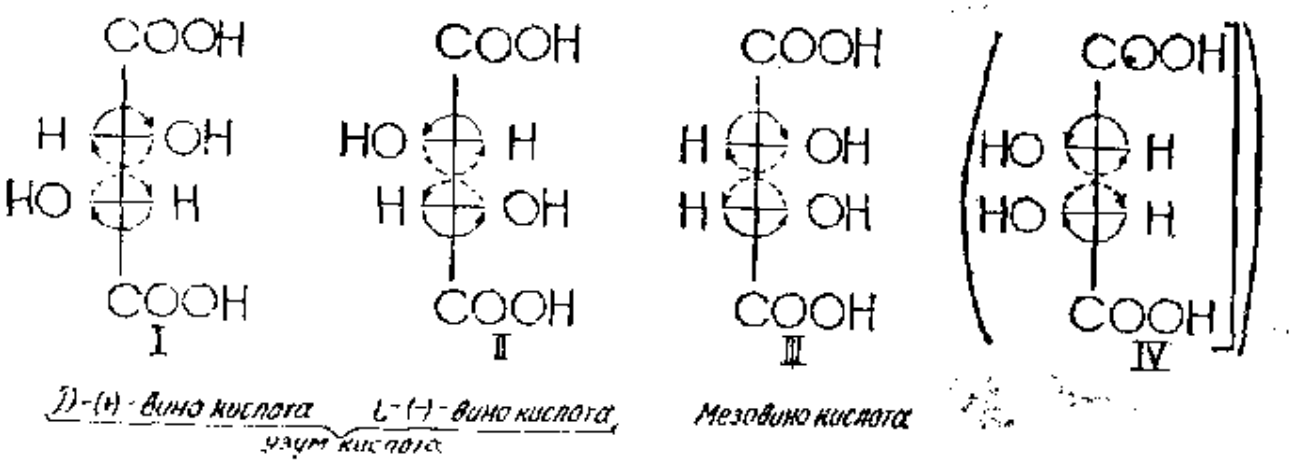

Бунда I ва II энантиомерлар бир хил физикавий ва химиявий хоссаларга эга бўлиб, фақат қутбланган нур сатҳини буриш шпораси билан фарқланади: бири қанча градус ўнгга (+) бурса, иккинчиси шунча градус чапга (—) буради. Худди шунга ўхшаш III ва IV энантиомерлар ҳам бир хил хоссага эга бўлган ҳолда фақат буриш бурчагининг шпораси билан фарқланади.

I стереоизомер III ва IV стереоизомерларининг кўзгудаги тасвири эмас. Шунинг учун I ва III, шунингдек I ва IV стереоизомерлар ўзаро диастереомерлар деб аталади. Бу диастереомерларда хираллик маркази билан σ-боғлар орқали боғланган ўринбосарларнинг фазовий жойлашиши кўриб чиқилаётганлиги учун улар σ-диастереомерлар дейилади.

II ва III ёки II ва IV стереоизомерлар ҳам шу сабабга кўра σ-диастереомерларга мисол бўлади. Шу нарсага эътибор бериш

керакки, σ-диастереомерларда битта хираллик марказининг конфигурацияси бир хил, иккинчисиники (хираллик марказлари кўп бўлганда қолганлариники) қарама-қарши бўлади. Хираллик марказларининг ортиб бориши билан σ-диастереомерларнинг сони ҳам кўпайиб боради.

Иккита хираллик маркази сақлаган бирикмаларнинг вакили вино кислота HOOC—CHOH—CHOH—COOH дир. Юқоридаги формулага кўра вино кислота икки жуфт энантиомерлар ва иккита рацемат (ҳаммаси бўлиб 6 та тури) ҳолида бўлиши керак. Ҳақиқатда эса, вино кислотанинг 4 та тури маълум.




**D-(+)-вино кислота** (I) биринчи марта К. Шееле томонидан 1769 йили вино тоши — узум шарбати бижғитилганда ҳосил бўладиган чўкмадан ажратиб олинган. Унга бурувчи D-вино кислотага сув қўшиб аста-секин қиздирилганда у **мезовино** ёки **антивино** (III) кислотага, сўнгра эса **узум** кислотага айланади. Мезовино ва узум кислоталар оптик ноактив бирикмалардир.

Машҳур француз биохимиги Луи Пастер узум кислотанинг хоссаларини ўрганишда унинг қўш — аммоний-натрий тузи ҳосил қилган кристаллари бир хил бўлмай, бир-бирига ҳудди предмет ва унинг кўзгудаги тасвири сингари ўхшаш эканлигига эътибор берди. 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, Л. Пастер биринчи бўлиб, оптик изомерлар аралашмасини оптик антиподларга ажратди ва узум кислотадан табиатда учрамайдиган чапга бурувчи L-вино кислотани ажратиб олди.

Шундай қилиб, вино кислотанинг тўрта тури аниқланди: ўнгга бурувчи табиий D-вино кислота, чапга бурувчи L-вино кислота, уларнинг тенг миқдордаги аралашмаси — узум кислота ва мезовино кислоталар. Вино кислоталарнинг бир-биридан фарқи оптик изомерия билан тушунтирилади.

Вино кислотада иккита хираль углерод атоми борлигини ҳисобга олган ҳолда, атом ва атомлар группаларини ҳар бир хираль марказга турлича жойлаштириб юқоридаги проекцион фор-

*мулаларни ҳосил қиламиз. Вино кислота энантиомерларини* D- *ва* L- қаторга ажратганда «гидроксикислота калити» қоидасига риоя қилиниб, унга биноан «юқоридаги» хираль углерод атомининг конфигурацияси эътиборга олинади.

Стереоизомерларни юқоридаги проекцион формулалар орқали ифодалаш Э. Фишер томонидан тавсия этилган бўлиб, бу формулаларда горизонтал ва вертикал чизиқларнинг кесишиш нуқтаси хираль углерод атомини ифодалайди.

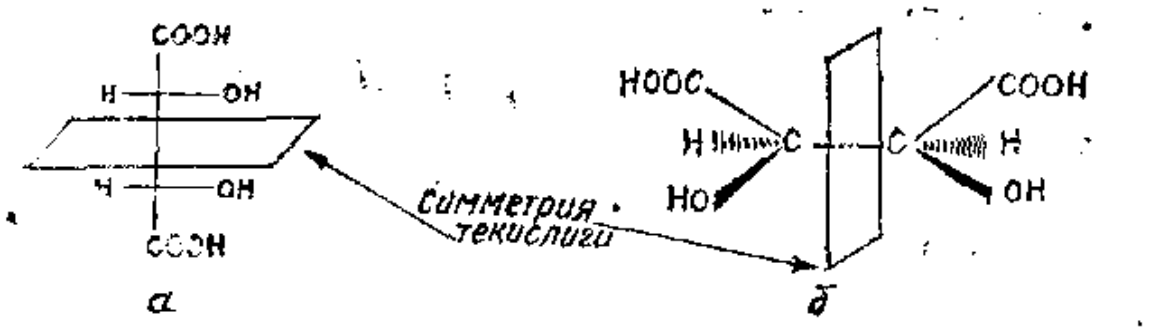
III *ва* IV *формулалар ўзаро фарқ қилмайди, чунки* IV *формулани қоғоз сатҳида, шу сатҳга перпендикуляр бўлган ўқ атрофида* 180°*га бурилса,* IV формуланинг группалари III формула группаларига мос тушади. Шунинг учун ҳам фақат I, II, III формулалар устида тўхталиб ўтамиз. Учала формулада ҳам хираль углерод атомлари водород, карбоксил ва гидроксил группалар билан бириккандир. Уларнинг бирикиш тартибини шартли равишда водород атомидан карбоксил орқали гидроксилга томон соат стрелкаси йўналишида белгилаб, бундай бирикишда қутбланиш текислигини ўнгга, аксинча йўналишида эса чапга буради деб фараз қилайлик. У ҳолда I формуланинг ҳам юқори, ҳам пастки хираль углеродларига бириккан водород, карбоксил ва гидроксиллари қутбланиш текислигини (шартга кўра) ўнгга буради. Демак, I формула ҳақиқатан ҳам D- (+)- вино кислотанинг конфигурацион формуласи экан. II формуладаги водород, карбоксил ва гидроксилларининг хираль углерод атомларига бирикиши I формуладаги каби, аммо йўналиши тескари бўлади. Шунинг учун ҳам II формула L-( −)- вино кислотанинг конфигурацион формуласидир.

Шундай қилиб, I ва II формулалар энантиомерлар формуласи *бўлиб, уларнинг тенг миқдордаги аралашмаси оптик ноактив узум* кислотасидир. III формуланинг юқори ярмида водород, карбоксил ва гидроксил группалар соат стрелкаси йўналиши бўйича, демак, улар қутбланиш текислигини ўнгга буради. Бироқ формуланинг пастки ярмидаги худди шу группалар соат стрелкасига қарши йўналишда жойлашган, демак, улар қутбланиш текислигини чапга буради. Формуланинг юқори ва пастки ярмидаги группалар мутлақо бир хил бўлгани учун молекуладаги ўнгга ва чапга бурилиш *бир-бирини мувозанатлайди.* Натижада, молда иккита хираль углерод атоми сақласа-да, оптик активликка эга бўлмайди. Демак, III формула мезовино ёки антивино кислота формуласидир. Мезовино кислота — хираллик марказларини сақлаган, аммо симметрия текислигининг мавжудлиги туфайли ахираль бўлган молекулаларга хос мисолдир (22-расм).

Шуни айтиш керакки, узум кислотани оптик антиподларга ажратиш мумкин, мезовино кислотани эса оптик антиподларга *ажратиш мумкин эмас, чунки унинг ҳар бир молекуласи ноактивдир.*

Ниҳоят, шуни таъкидлашимиз лозимки, бизнинг мисолимизда D-(+)- вино кислота билан мезовино кислота ёки L-(−)- вино кислота билан мезовино кислота ўзаро σ- диастереомерлардир.

Икки ва ундан ортиқ хираль углерод атомлари сақлаган мод-

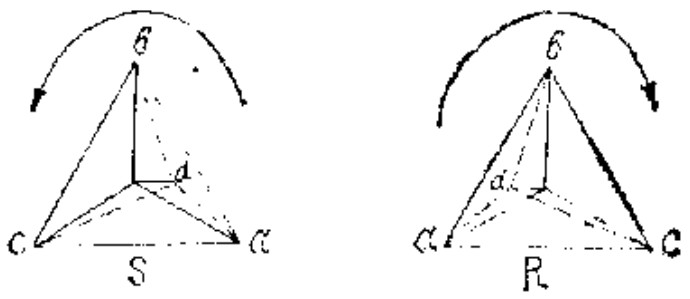



*22-расм.* Мезовино кислота молекуласининг симметрик тузилиши: а — Фишернинг проекцион формуласи; б — стереохимиявий формула.

да стереоизомерларнинг ҳар бири учун битта оптик антипод мавжуд бўлиб, қолган стереоизомерлар унга нисбатан *d*-диастереомерлар ҳисобланади. Масалан, учта хирал углерод атомлари сақлаган модда стереоизомерларининг сони $2^3=8$ га тенг бўлиб, ҳар бир стереоизомер битта оптик антиподга ва олтита *d*-диастереомерларга эга.

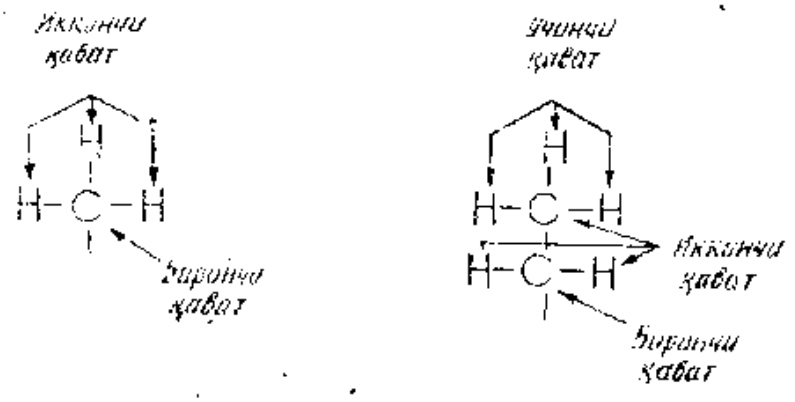
XIX асрнинг охирларида Э. Фишер ўзига бурувчи вино кислотага водород, карбоксил ва гидроксил группалар соат стрелкаси йўналиши бўйича жойлашган I формула тўғри келишини ихтиёрий равишда тахмин қилган эди. 1951 йили Голландиялик олим Бийвоэт оптик антиподларининг абсолют конфигурациясини аниқлаш усулини кашф этди. У рентгеноструктура анализ усулининг ўзига хос хусусиятларидан фойдаланиб вино кислота энантиомерларининг абсолют конфигурациясини ўрганиб, ҳақиқатда ҳам Э. Фишернинг тахмини тўғрилигини, яъни I ва II конфигурацион формулалар мос равишда D-(+) ва L-(−) вино кислоталарнинг абсолют конфигурациясини эканлигини исботлади.

1956 йили Р. С. Кан, К. Ингольд ва В. Прелоглар D ва L белгиларини янги R ва S белгиларга ўзгартиришни таклиф қилди, чунки бу белгилар молекулаларнинг фазода қандай жойлашишини тўла кўрсатади, яъни абсолют конфигурацияни ифодалайди. R ва S белгилари лотинча «rectus» (ўнг) ва «sinister» (чап) сўзларидан олинган.




R, S-системада атомлар ёки атомлар группаси хираллик маркази атрофида уларнинг катталигига боғлиқ равишда жойлаштирилади. Ўринбосарларнинг катталиги улардаги элементларнинг атом номерларига қараб аниқланади.

Энг кичик ўринбосар (энг кичик атом номерга эга бўлган атом) (d) кузатувчининг кўзидан энг узоққа жойлаштирилади. Қолган учта группа «а», «в», «с» катталикнинг камайиши тартибида «а» дан бошлаб «в» ва «с» лар билан стрелка орқали бириктирилади. Агар бу стрелканинг йўналиши соат стрелкасининг йўналишига мос келса, бу изомер R-конфигурацияга, акс ҳолда эса S-конфигурацияга эга бўлади. Мисол тарзида бутанол-2 энантиомерларининг конфигурациясини R, S-номенклатура бўйича ифодалашни кўриб чиқамиз. Бутанол-2 да хираллик маркази билан H, C, C, O, яъни H, $CH_3$, $C_2H_5$, OH лар бириккан. Кўриниб турибдики, хираллик маркази билан бириккан ўринбосарларнинг ($CH_3$, $C_2H_5$) биринчи қаватидаги атомларнинг номери бир хил. Ана шундай ҳолларда ўринбосарларнинг катталигини аниқлаш учун иккинчи қаватдаги элементларнинг атом номерлари ҳисобга олинади ёки ўринбосарларнинг катталиги махсус жадвал ёрдамида аниқланади.



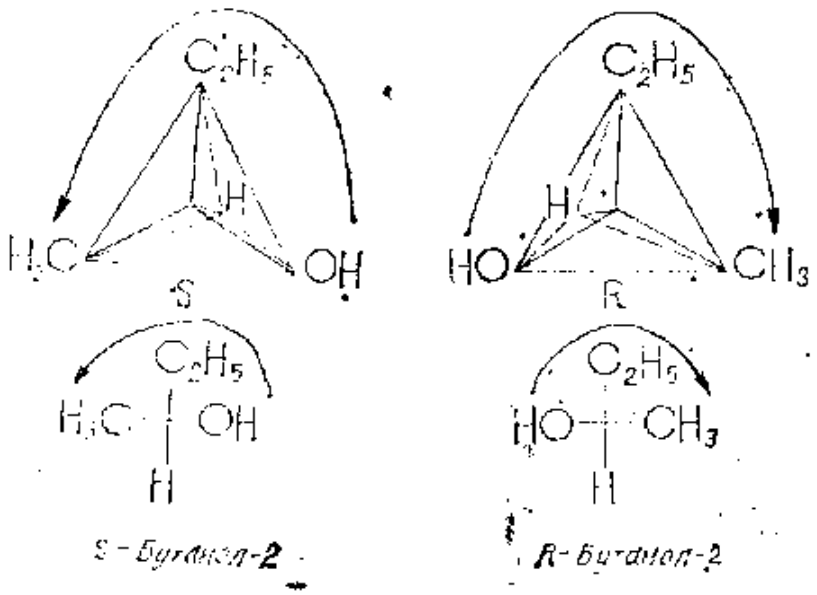

C(H,H,H) C(C,H,H)

(C,H,H) > (H,H,H)

Иккинчи қаватдаги катталикни ҳисобга олинса, $C_2H_5$ группа $CH_3$ группага нисбатан катта эканлиги маълум бўлади. Бинобарин, ўринбосарлар катталикнинг камайиши тартибида қуйидагича жойлашади:

$$OH > C_2H_5 > CH_3 > H$$

Энди бутанол-2 нинг тетраэдрик моделларида энг кичик ўринбосар (H) ни кузатувчининг кўзидан энг узоққа, қолган OH, $C_2H_5$, $CH_3$ группаларни катталикнинг камайиши тартибида стрелка билан бириктирилади. Сўнгра бу моделларнинг проекцияси қоғоз текислигига туширилса бутанол-2 нинг R- ва S-изомерлари ҳосил қилинади:




Агар молекулада икки ва ундан ортиқ хираллик маркази бўлса, уларнинг ҳар бири учун R- ва S-конфигурация ҳамда хираль атомнинг номери кўрсатилади. Масалан, ўнгга бурувчи вино кислотанинг конфигурацияси 2 (R), 3 (R) (+)-вино кислота деб белгиланади.

## РАЦЕМАТЛАР.

Синтетик усул билан олинган ҳамда хираллик маркази сақлаган органик бирикмалар оптик активликни намоён қилмайди. Бунинг сабаби шуки, реакция натижасида тенг миқдордаги энантиомерларнинг аралашмаси, яъни **рацемат** ҳосил бўлади.

*н*-Бутанни бевосита бромлаб *иккиламчи*-бутилбромидни синтезлаш бундай реакцияларга энг оддий мисолдир:

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3+Br_2\xrightarrow{h\nu}CH_3-\underset{Br}{CH}-CH_2-CH_3+HBr$$

*н*-бутан — *иккиламчи*-бутилбромид

*н*-Бутан ва бром молекулалари симметрик, яъни ахираль молекулалардир. *Иккиламчи*-бутилбромид молекуласи асимметрик углерод атомини сақлайди ва реакция жараёнида бир жуфт энантиомерлар кўринишида бўлади. Бу энантиомерларнинг ҳосил бўлиш эҳтимоллиги тенг бўлгани учун охирги маҳсулот тенг миқдордаги (50:50) энантиомерлар йиғиндисидан, яъни рацематдан иборат бўлади. Кейинчалик рацематларнинг ҳосил бўлиши билан бир неча марта учрашамиз. Шундай қилиб, одатдаги шароитда химиявий усул билан индивидуал кўринишдаги алоҳида энантиомерни синтезлаш мумкин эмас, яъни оддий синтетик реакциялар **стереоселектив** реакциялар эмасдир.

Синтез қилиш мумкин бўлган стереоизомерлардан фақат бит-

таси (ёки энг кўп) ҳосил бўлиши билан борадиган реакциялар стереоселектив реакциялар деб аталади. Организмда *ферментлар катализаторлигида* содир бўладиган реакциялар одатда стереоселективдир. Шунинг учун табиий бирикмалар битта энантиомер кўринишида учрайди (L-қатор аминокислоталар, D-қатор моносахаридлар ва ҳоказо).

Табиий манбалар биоорганика ва биохимиянинг ҳар хил оптик актив бирикмаларга бўлган эҳтиёжини қондира олмайди. Шу туфайли керакли индивидуал энантиомерларни олиш учун амалда қуйидаги икки усулдан фойдаланилади: 1. Рацематларни энантиомерларга ажратиш. 2. Ассиметрик синтез - реакцияларни энантиомерлардан асосан бири ҳосил бўладиган махсус шароитда ўтказиш.

### *РАЦЕМАТЛАРНИ ЭНАНТИОМЕРЛАРГА АЖРАТИШ*

Рацематни энантиомерларга, яъни оптик антиподларга ажратиш анча қийин, чунки уларнинг суюқланиш, қайнаш температуралари, химиявий хоссалари ва бошқа хусусиятлари бир хил бўлади.

Кўпчилик ҳолларда оптик антиподлардан бири биологик активликка эга бўлиб, иккинчиси эса ё биологик актив бўлмайди, ёки камроқ активлик намоён қилади. Шунинг учун рацемат моддаларни энантиомерларга ажратиш муҳим амалий аҳамиятга эга.

Рацематларни энантиомерларга ажратиш усуллари, асосан, уч хил бўлиб, бу усулларнинг биринчисини машҳур француз биохимиги Луи Пастер узум кислотада ўрганган.

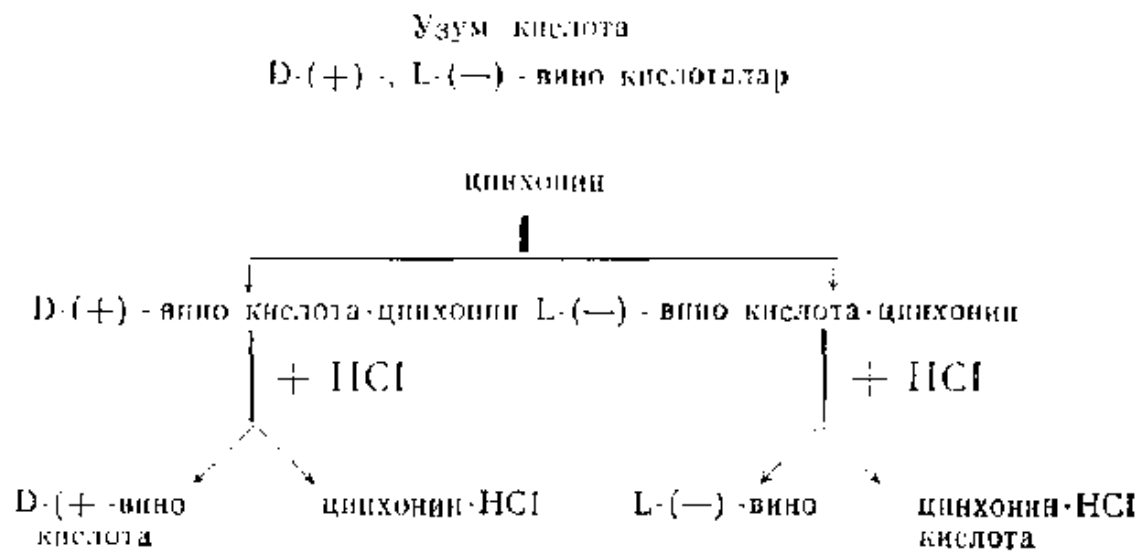
1. **Механикавий усул билан ажратиш.** Рацемат моддаларнинг тузлари маълум шароитда икки хил шаклга эга бўлган кристаллар ҳосил қилади. Бу кристаллар бир-бирига нисбатан предмет ва унинг кўзгудаги тасвири каби формага эга бўлади. Бундай кристалларни ташқи кўринишига қараб механикавий усул билан, яъни пинцет ёрдамида ажратиш мумкин. 1848 йили Л. Пастер шу усулни қўллаб узум кислота натрий-аммонийли қўш тузи кристалларини ўнгга ва чапга бурувчи изомерларга ажратди. Бу усул ҳозирги вақтда амалда қарийб қўлланилмайди.

2. **Биологик усул билан ажратиш.** Одатда микроорганизмлар фақат бир хил энантиомерни (ўнгга ёки чапга бурувчи стереоизомерни) истеъмол қилади, натижада, иккинчи энантиомерни ажратиб олишга имконият туғилади. Масалан, узум кислота эритмасида яхши ривожланадиган сиёҳ замбуруғи D- (+)-вино кислотани истеъмол қилади ва маълум вақт ўтгач эритмада фақатгина L-(—)-вино кислота қолади. Бу усулда энантиомерлардан бири йўқотилади, шунга қарамай у амалда кенг қўлланилмоқда. Масалан, L-α-аминокислоталар ҳозирги вақтда саноат миқёсида шу усул билан олинмоқда.

3. **Химиявий усул билан ажратиш.** Бу усулда рацемат оптик актив модда билан реакцияга киритилиб, физикавий хоссалари билан фарқланадиган диастереоизомерларга айлантирилади. Сўнг-

ра эса диастереоизомерлар эрувчанлигига ёки бошқа физикавий хоссасига қараб ажратилади. Масалан, узум кислотаси оптик актив цинхонин алкалоиди нитрокида оптик антиподларга ажратишни кўрайлик.

Узум кислота (D-(+)-ва L-(−)-вино кислоталар аралашмаси) цинхонин билан икки хил туз ҳосил қилади. Ҳосил бўлган тузлар энди энантиомерлар бўлмайди, улар бир-бирига нисбатан диастереомер бирикмалардир. Бу тузларнинг эрувчанлиги бир-биридан фарқланиши туфайли улар кристаллга туширилади ва ажратиб олинади. Ажратиб олинган ҳар бир диастереоизомерга кучли минерал кислота таъсир эттирилса D-(+)-ва L-(—)-вино кислоталар ҳосил бўлади. Юқорида айтилганларни қуйидаги схема билан тасвирлаш мумкин:




Ҳозирги вақтда рацематларни энантиомерларга ажратишда хроматографик усуллар ҳам қўлланилмоқда.

Рацематларни оптик изомерларга ажратишда клатрат бирикмаларни қўллаш усули принципиал янги ва қизиқарли усул ҳисобланади. Бир модда молекулалари билан бошқа модда кристалларидаги бўшлиқни тўлғазиш натижасида ҳосил бўладиган бирикмалар клатрат бирикмалар дейилади. Клатрат бирикмаларнинг ҳосил бўлиш имконияти киритилаётган молекулалар ва кристаллардаги бўшлиқнинг шакл ҳамда ўлчовлари мос келиши билан аниқланади.

Клатрат бирикмаларнинг кўп сонли намуналаридан бири мочевинанинг баъзи бир углеводородлар билан ҳосил қилган бирикмаларидир. Мочевина $H_2N—CO—NH_2$ симметрик молекула бўлишига қарамай, қарама-қарши шаклдаги кристаллар ҳосил қилиши мумкин. Бу шаклдаги кристалларни молекуласининг шакл ва ўлчовлари мочевина кристалларидаги каналларнинг ўлчовига мос келадиган углеводородлар ёки улар ҳосилаларининг рацематик аралашмаларини ажратиш учун қўллаш мумкин. Шу усул билан кўпчилик углеводородларнинг, жумладан, 3-метилоктан

$C_2H_5-\overset{*}{C}H-C_5H_{11}$ нинг рацемати энантиомерларга ажратилди.
$CH_3$

### *АСИММЕТРИК СИНТЕЗ*

Табиий шароитда асимметрик углерод сақлаган моддалар у ёки бу энантиомер ҳолида ҳосил бўлади. L-(+)-сут кислота, L-(—)-олма кислота, D-(+)-вино кислоталар шулар жумласидандир.

Хираль углерод атомига эга бўлган моддалар лабораторияда синтезланганда эса, одатда, оптик ноактив рацематлар ҳосил бўлади. Бундан фойдаланган виталистлар оптик актив изомерларни сунъий усул билан синтез қилиш мумкин эмас, улар фақат тирик организмларда пайдо бўлади, деб даво қилдилар. Бу билан улар оптик актив бирикмалар қандайдир «илоҳий куч» томонидан яратилган деб тушунтиришга уринадилар. Бундай идеалистик *лаволар фанга зид бўлиб, ушбу мутлақо нотўғри ҳаволни материалистлар* томонидан исботланди.

Ҳозирги вақтда олимлар синтез йўли билан оптик изомерлардан бирининг миқдори кўп бўлган, яъни оптик активликка эга бўлган аралашмалар ҳосил қилдилар. Бундай синтезлар асимметрик синтез дейилади. Асимметрик синтез икки хил бўлади: тирик табиатдан олиб оптик актив модда лар ёрдамида амалга оширилса *нисбий асимметрик синтез*, тирик табиат моддаларисиз бўлса *абсолют асимметрик синтез* деб аталади.

Ишқор ёки аммиак катализаторлигида альдегидга циан кислота таъсир эттирилса, дастлаб асимметрик углерод сақлаган оксинитрил ҳосил бўлиб, кейинчалик унинг гидролизланиши натижасида оптик ноактив оксикислота ҳосил бўлади:

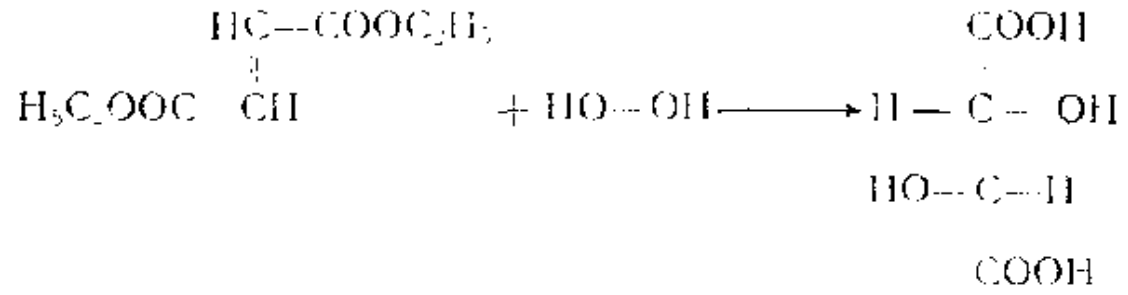
$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}_{H} + HCN \rightarrow R-\underset{OH}{\overset{H}{\overset{|}{C}}}-CN \xrightarrow[-NH_3]{2H_2O} R-\underset{OH}{\overset{H}{\overset{|}{C}}}-COOH$$

*оксинитрил* *оксикислота*

Агар шу реакцияда катализатор сифатида оптик актив алкалоид (бруцин, стрихнин) олинса, у ҳолда олинган алкалоиднинг характери ва конфигурациясига боғлиқ равишда у ёки бу оптик актив изомер кўпроқ миқдорда ҳосил бўлади, яъни аралашма оптик фаолиятга эга бўлади. Шундай асимметрик синтез Бредиг томонидан ўтказилди. У ҳар хил оптик актив алкалоидлар катализаторлигида *бензой альдегидга циангид кислота* таъсир эттириб, D- ёки L-оксибодом кислоталарининг миқдори кўпроқ бўлган аралашмалар ола билди.

Юқорида баён этилган асимметрик синтезлар нисбий асимметрик синтездир.

Абсолют асимметрик синтезни аввал Куи ва Браун (1929 йил), кейинчалик эса Тенни (1945 йил) амалга оширди. Тенни фумар кислотанинг диэтил эфири билан водород пероксид орасидаги реакцияни айлана бўйлаб ўнгга қутбланган нурлар таъсирида ўтказди ва ўнгга бурувчи вино кислотанинг миқдори кўп бўлган аралашма ҳосил қилди:



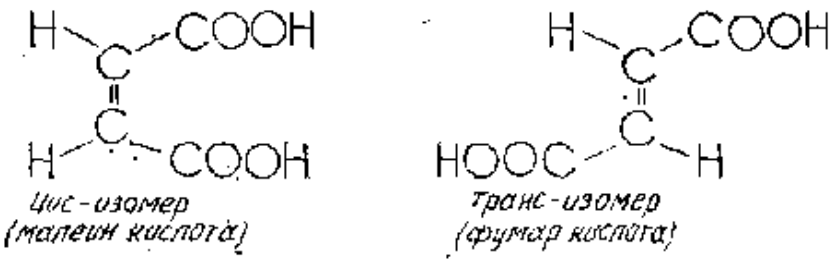
Абсолют синтезнинг амалга оширилиши қандайдир «плоҳий куч» ҳақидаги идеалистик даволарни нуқга чиқарди.

**л-Диастереомерлар.** Диастереомериянинг бу тури алкенлар, тўйинмаган бир ва икки асосли кислоталар учун характерлидир. л-Диастереомерлар π-боғ сақлаган стереоизомерлардир. Қўш боғ тутган углерод атомларидаги бир хил ўринбосарлар л-боғ текислигига нисбатан бир тарафда (*цис*-изомер) ёки ҳар хил тарафда (*транс*-изомер) жойлашиши мумкин. Бундай жойлашиш *цис*- ва *транс*-изомерлар деб аталадиган стереоизомерларнинг вужудга келишига олиб келади. Масалан, бутен-2 қуйидаги иккита стереоизомер ҳолида бўлади:



*цис*-изомер *транс*-изомер

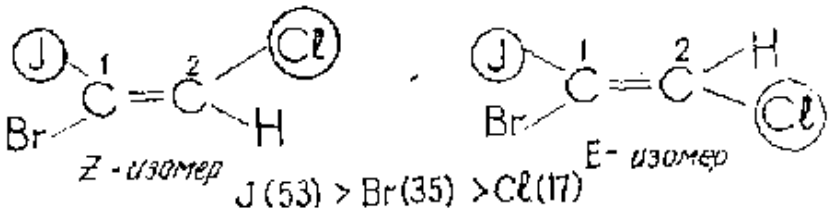
*Цис-транс* изомериянинг вужудга келишининг сабаби л-боғ атрофида уни узмай туриб эркин айланишнинг мумкин эмаслигидир. *Цис-транс* изомерлар молекуласида атомлар бир хил кетма-кетликда боғланган, аммо улар ўринбосарларнинг фазовий жойланиши билан фарқланади ва шу туфайли стереоизомерлар дейилади. Стереоизомерлар эса ё энантиомерлар, ёки диастереомерлар кўринишида бўлади. *Цис-транс* изомерлар молекуласида симметрия текислиги мавжуд бўлгани учун улар энантиомерлар кўринишида бўла олмайди. Демак, *цис-транс* изомерлар бир-бирига нисбатан *диастереомерлар,* аниқроғи л-диастереомерлардир. Масалан, бутендикислота HOOC—CH=CH—COOH иккита л-диастереомер — малеин (*цис*) ва фумар (*транс*) кислоталар кўринишида бўлади:




Кротон (*транс*) ва изокротон (*цис*) $C_3H_5COOH$, олеин (*цис*) ва элаидин (*транс*) $C_{17}H_{33}COOH$ кислоталар ҳам л-диастереомерларга мисол бўла олади.

л-Диастереомерларни белгилаш учун узоқ вақт давомида *цис-* ва *транс-* олд қўшимчаларидан фойдаланиб келинди. Бироқ қўш боғ билан боғланган углерод атомларида ҳар хил ўринбосарлар бўлганда белгилашнинг бу усулидан фойдаланиб бўлмайди. Шунинг учун ҳам ҳозирги вақтда л-диастереомерларни белгилаш учун E, Z-системадан фойдаланилади. Бу система ўринбосарларнинг **катталигини** аниқлашга асосланган бўлиб, катталик, ўз навбатида, *ўринбосарлардаги атомлар номерини аниқлаш билан* топилади.

Катта ўринбосарлар *л-боғ текислигининг* **бир тарафида** жойлашган л-диастереомер Z, **ҳар хил тарафда** жойлашган л-диастереомер эса E ҳарфлари билан белгиланади (Z немисча zusammen — бирга, E эса entgegen — қарши томонда сўзидан олинган). Масалан, 1-бром-1-йод-2-хлорэтен C BrJ = CHCl қуйидаги **иккита** л-диастереомер **кўринишида** бўлади:




C—1 да катта ўринбосар — J, C—2 да эса — Cl

## КОНФОРМАЦИЯ

*Маълумки, стереоизомерлар бир-биридан* фақат атомлар ёки атомлар группасининг фазода жойланиши билан фарқланади. Бунга *молекулаларнинг ҳар хил конфигурацияга ёки ҳар хил конформацияга* эга бўлиши сабаб бўлади. Атомларнинг молекула ичида фазода бир ёки бир неча σ-боғлар атрофида айланишидан келиб чиқадиган молекулаларнинг турли ҳолатларига **конформация** деб аталади. Бинобарин, конформацион изомерлар — бу стереоизомерлар бўлиб, улар орасидаги фарқ молекуланинг айрим қисмларини оддий боғ атрофида айланиши натижасида келиб чиқади. Конформацион изомерларга этаннинг **тўсилган** ва **тормозланган** конформациялари, бутаннинг *анти-* ва *гош*-конформациялари, циклогексаннинг *кресло* ва *ванна* шакллари мисол бўлади.

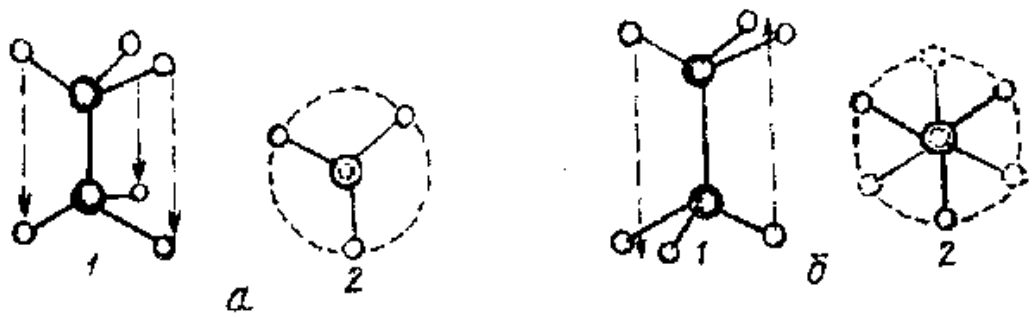
Конформацион изомерларни алоҳида ажратиб олиб бўлмайди, улар фақат физикавий усуллар ёрдамида аниқланади.

## ОЧИҚ ЗАНЖИРЛИ БИРИКМАЛАРНИНГ КОНФОРМАЦИЯСИ

Тўйинган углеводородларнинг гомологик қаторида этандан бошлаб оддий углерод-углерод σ- боғи атрофида эркин айланиш имконияти пайдо бўлади. Бундай эркин ҳаракат қилишнинг сабаби айланиш процессида боғ ҳосил қилувчи $Esp^3$-гибрид орбиталларнинг қопланиш даражасининг ўзгармаслигидир. Шундай айланиш натижасида бурилаётган углерод атомларидаги ўринбосарларнинг бир-бирига нисбатан жойланиши ўзгаради. Бунда вужудга келган бурилиш бурчаги торсион бурчак дейилади. Торсион бурчакнинг қийматига боғлиқ ҳолда молекула ҳар хил геометрик шаклларга, яъни конформацияларга эга бўлади. Шундай қилиб, ҳар хил конформацион изомерлар (конформерлар) вужудга келади. Конформацион изомерларнинг бир-бирига ўтишида боғлар узилмайди.

Ўринбосарлар фазода бир-бирига нисбатан энг яқин ҳолатда турган конформациялар энг юқори энергияга эга бўлади ва **тўсилган конформациялар** дейилади.

Ўринбосарлар фазода бир-бирига нисбатан энг узоқ ҳолатда жойлашган конформациялар энг кам энергияга эга бўлади ва **тормозланган конформациялар** дейилади.




*23-расм.* Этаннинг тўсилган (*а*) ва тормозланган (*б*) конформациялари:

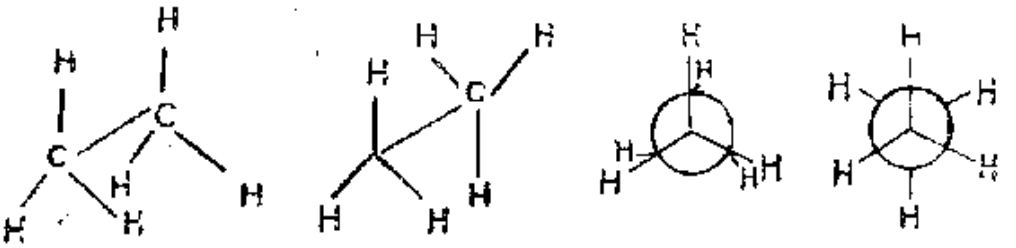
1 — моделларнинг ён томондан кўриниши; 2 — юқоридан кўриниши.

Юқорида айтилганларни этан молекуласи мисолида кўриб чиқиш мумкин. Этан молекуласи метил группаларининг бемалол айлана олиши туфайли сон-саноқсиз конформацияларга эга. Иккита метил группанинг водород атомлари бир-бирининг устида жойлашган бўлса, тўсилган конформация деб аталадиган энг беқарор фазовий ҳолат намоён бўлади (23-расм, *а*). Бу конформациянинг беқарорлигига асосий сабаб, ундаги бир-биридан қочишга интилаётган водород атомларининг энг яқин масофада жойлашганлигидир. Бу атомларнинг бир-биридан қочиши туфайли этаннинг тўсилган конформацияси бошқа конформацияларга, пировардида эса энг барқарор конформацияга ўтади. Бу ҳолатда битта метил

группанинг водород атоми бошқа метил группанинг иккита водород атомлари ўртасида туриби деб фараз қилиш мумкин (23-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 туришлиги учун бу конформация тормозланган конформация дейилади.

Термодинамик ва спектроскопик усуллар билан тўсилган ва тормозланган конформацияларнинг бир-бирига айланиш энергияси топилган. У 3 ккал/моль ёки 12 кДж/моль га тенг. Бу энергия қиймати нисбатан кичик бўлганлиги учун «а» ва «б» конформациялар хона температурасида ҳам бир-бирига ўта олади. Ана шу-




24-расм. Этан молекуласининг конформацияларини Ньюменнинг проекцион формулалари билан тасвирлаш

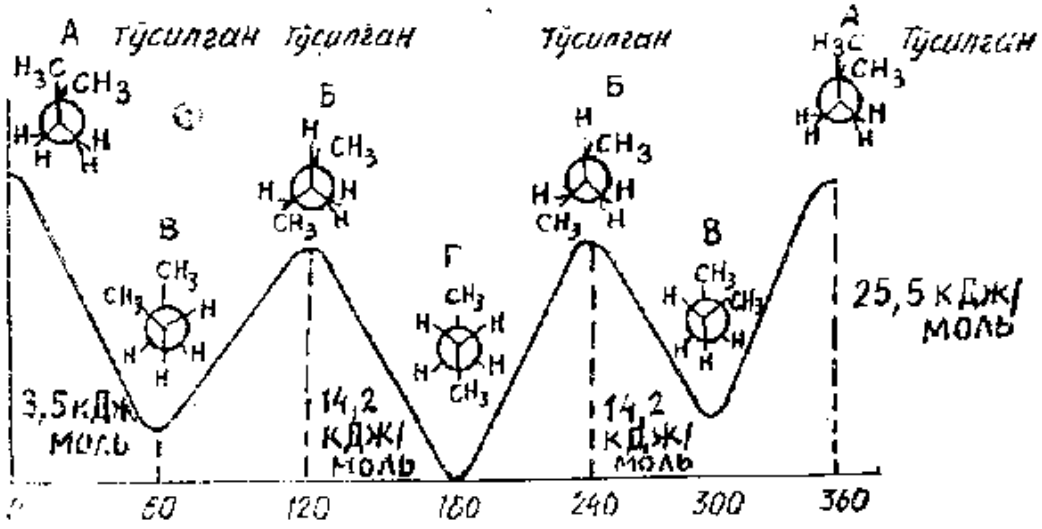
нинг учун ҳам бу изомерларни алоҳида ажратиб олиб бўлмайди. 12 кДж/моль энергия айланишнинг энергетик барьерини ташкил қилади ва у боғлар устма-уст турганда улар орасидаги электронларнинг ўзаро итарилиши билан боғлиқ. Устма-уст турган боғларнинг ўзаро таъсирланиши натижасида ҳосил бўлган кучланиш торсион кучланиш ёки Питцер кучланиши деб аталади.

Ҳозирги вақтда конформациялар Ньюменнинг проекцион формулалари билан тасвирланади. Конформацияни проекция текислигига ўтказилганда кузатувчи молекулага С—С боғи бўйлаб қарайди. Бунда кузатувчига яқин углерод атоми нуқта билан, узоқдагиси эса айлана (доира) билан тасвирланади. Ҳар бир углерод атомининг учта валентлиги чизиқчалар кўринишида тасвирланади. Бунда яқин турган углерод атомининг валентликларини тасвирлайдиган чизиқчалар айлана марказидан тарқалса, узоқда жойлашган углерод атомининг валентликларини ифодалайдиган чизиқчалар айланадан чиқиб туради. Масалан, этаннинг юқорида кўрсатилган тўсилган ва тормозланган конформациялари Ньюменнинг проекцион формулалари билан қуйидагича тасвирланади (24-расм).

Этан конформациялар ҳолида бўла оладиган энг оддий бирикмадир. Мураккаброқ тузилган бирикмаларда катта ҳажмли ўринбосарларнинг ўзаро бир-биридан итарилиши содир бўлади. Бу эса

система энергиясини оширади. Ўринбосарлар шу ўринбосарлар ван-дер-ваальс радиусларининг йиғиндисига тенг масофага жойланганда вужудга келадиган кучланиш ван-дер-ваальс кучланиши деб аталади. Этан ва пропан молекуласидаги ўринбосарлар (Н ва $CH_3$) ҳажми кичик бўлгани учун уларда ван-дер-ваальс кучланиши йўқ деб қаралади. Аммо бундай кучланиш бутанда пайдо бўлади, чунки унинг молекуласида иккита $CH_3$ группалар бор.

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




26-расм. *н*-Бутан потенциал энергиясининг С—С боғ атрофида айланиш бурчаги билан боғлиқлиги.

мумкин. *н*-Бутаннинг марказий С—С боғи атрофида 360° га тўлиқ айланилганда олтита конформация вужудга келади. 25-расмда *н*-бутан молекуласи бўлиши мумкин бўлган асосий ҳолатлар ва бутан энергиясининг бурилиш бурчаги билан боғлиқлиги ифодаланган. Кўриниб турибдики, бутан молекуласида энергетик минимумлар иккита. Демак, бутан иккита барқарор конформацияга эга, булар *транс*- ёки *анти*- (Г) ва *гош*- ёки *бурилган* (В) конформациялар дейилади.

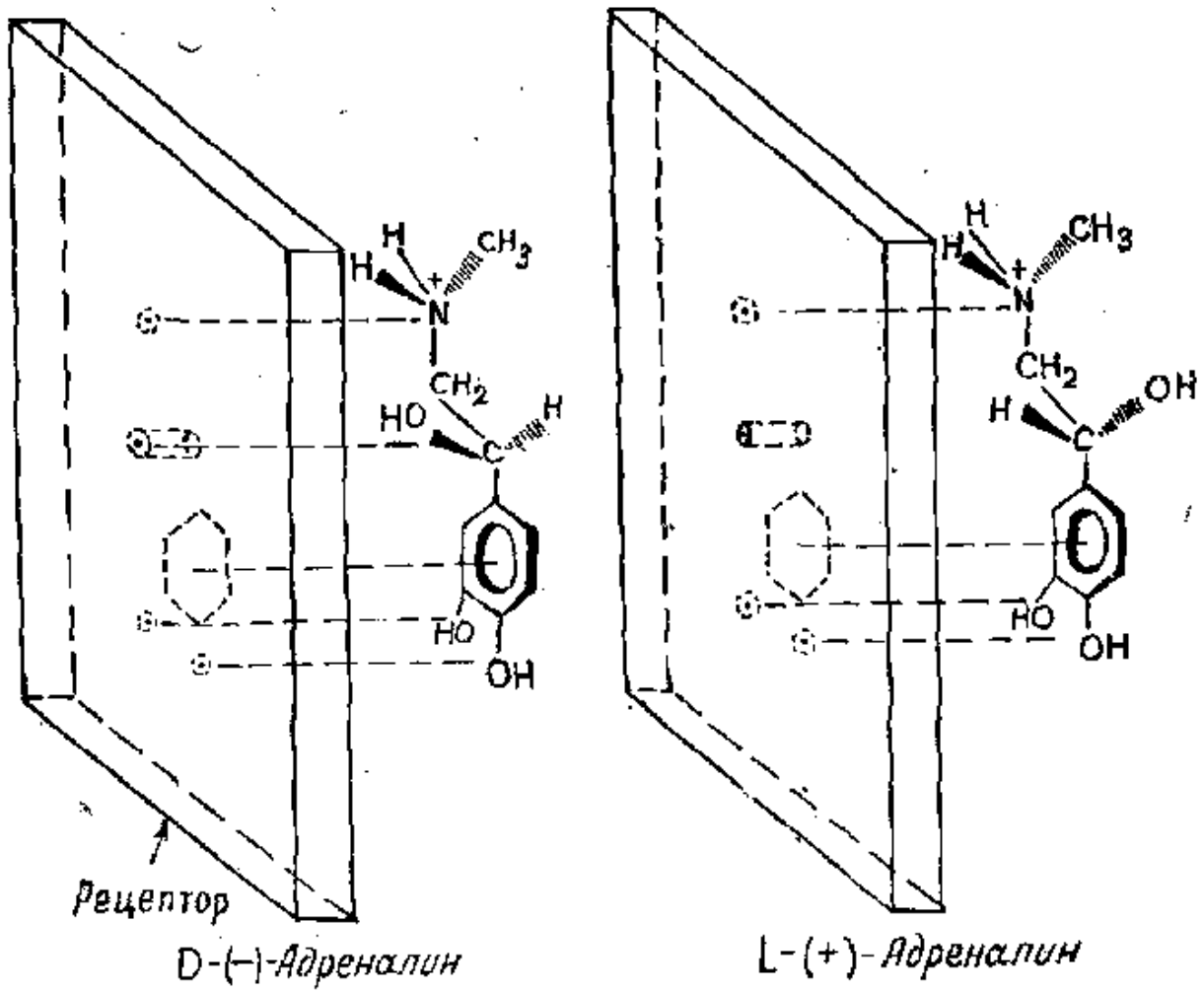
Бу икки барқарор ҳолат конформацион изомерлар бўлиб, уларнинг энергияларидаги фарқ 0,9 ккал/моль ёки 3,5 кДж/моль га тенг. Бурилган формаларнинг ўзи иккита ва улар бир-бирининг кўзгудаги акси бўлгани учун *энантиомерлар* деб ҳам аталади. *Анти*- ва *гош*-конформациялар *диастереомерлар* дейилади.

Расмда келтирилган конформациялардан иккитаси (А ва Б) тўсилган конформациялардир. А конформацияда иккита метил группа, Б конформацияларда эса $CH_3$ ва Н бир-бирига нисбатан тўсилган ҳолатда турибди. Шунинг учун тўсилган конформация А энг кўп энергияга эга (6,3 ккал/моль ёки 25,5 кДж/моль). Тўсилган конформация Б нинг энергияси 3,5 ккал/моль ёки 14,2 кДж/моль га тенг.

Конформацион анализ органик химияда катта аҳамиятга эга. Бирикмаларнинг хоссалари уларнинг молекула тузилиши ва шакли билан боғлиқ бўлади. Атом оддий боғлар атрофида бурилганда молекуланинг шакли ҳам ўзгаради. Демак, бирикманинг хоссаларини ифодалаш учун унинг конформациясини билиш зарур.

### БИРИКМАЛАРНИНГ ФАЗОВИЙ ТУЗИЛИШИ БИЛАН УЛАРНИНГ БИОЛОГИК АКТИВЛИГИ ОРАСИДАГИ БОҒЛАНИШ

Аввал айтиб ўтилганидек, энантиомерлар жуфти бир хил физикавий ва химиявий хоссаларга эга. Масалан, сут кислота энантиомерларининг кислоталик даражаси, ахираль реагентлар билан химиявий реакцияларга киришиш тезлиги бир хил. Аммо энантиомерлар хираль реагентлар билан ўзаро таъсирланганда реакция бир хил кетмайди.



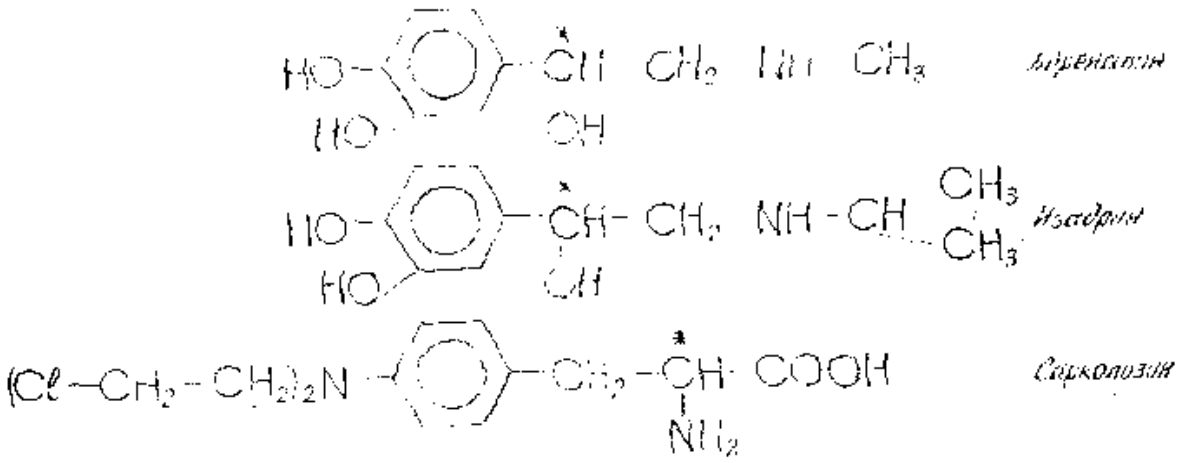

26-расм. Адреналин энантиомерларининг рецептор билан ўзаро таъсирланишининг схематик тасвири.

Инсон ва ҳайвон организмида реакциялар ҳужайра рецепторларидаги хираль молекулалар билан дори моддаларнинг энантиомерлари орасида содир бўлади. Бунда қайси энантиомернинг конфигурацияси рецептор билан тўлиқ бирикишга имкон берса, биринчи навбатда, шу стереоизомер реакцияга киришади ва куч-

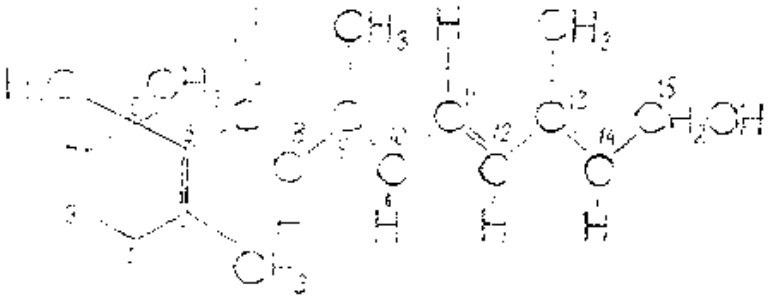
ли фармакологик таъсир кўрсатади. Конфигурацияси қарама-қарши бўлган иккинчи энантиомер рецептор билан кам бирикади ва биноварин унинг фармакологик таъсири бўлмайди ёки кучсиз ифодаланади. Масалан, гормонал таъсирга эга бўлган адреналин энантиомерларидан D-(—)- адреналин кучли фармакологик активликни намоён қилади (26-расм а). L-(+)-адреналин молекуласида ОН-группа фазода бошқача, қарама-қарши томонда жойлашган ва шу туфайли у рецептор билан тўлиқ таъсирлашмайди (26-расм, *б*).

Агар D-(—)-адреналин рецепторнинг беш нуқтаси билан таъсирлашса, L-(+)-адреналин рецепторнинг тўртта нуқтаси билан таъсирлашади, оқибатда L-(+)-адреналиннинг фармакологик таъсири D-(—)-адреналиннинкига нисбатан кам бўлади.

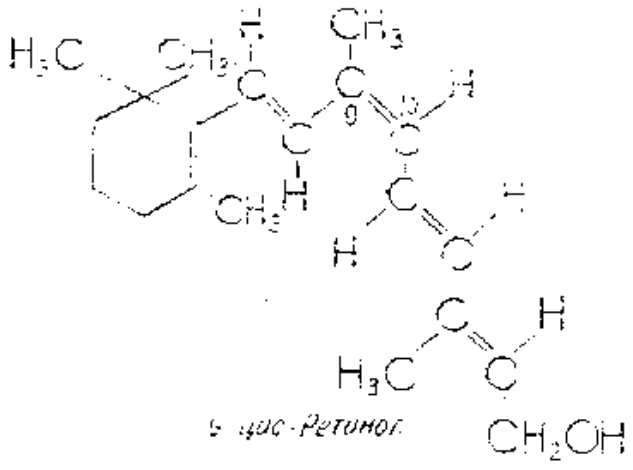
Бундай ҳодиса химиявий тузилиши жиҳатдан адреналинга яқин бўлган қатор дори моддалар учун характерлидир. Масалан, изадрин ўзининг чапга бурувчи энантиомерига нисбатан 800 марта кучлироқ бронхларни кенгайтирувчи таъсир кўрсатади. Усимталарга қарши ишлатиладиган дори модда — сарколизин чапга бурувчи энантиомер, ўнга бурувчи сарколизин эса умуман фармакологик актив эмас.




Юқорида биологик активлик билан фазовий тузилиш орасидаги боғлиқликни энантиомерлар мисолида кўриб чиқилди. Энди шу боғлиқликни *л-диастереомерлар мисолида* кўриш мумкин. Медицинада қўлланиладиган А витамини — ретинол молекуласидаги қўш боғларнинг ҳар бирида ўринбосарлар *транс*-ҳолатда жойлашган. Ретинол кўрин процессида нитрирок этади, у айниқса шабкўрликда *зарур модда* ҳисобланади. Ретинолнинг л-диастереомери 9-*цис*-ретинол анчагина кам фармакологик таъсирга эга. Агар *олл-транс*-ретинолнинг фармакологик активлигини 100% деб олинса, у ҳолда 9-*цис*-ретинолнинг активлиги фақат 22% ни ташкил қилади, холос.



а) Витамин А, все-транс-Ретинол



б) цис-Ретинол

Бундай мисоллар дори воситаларининг бошқа группаларида ҳам кўп учрайди. Бу масалалар молекуляр фармакология курсида батафсил кўриб чиқилади.

## III боб. ОРГАНИК БИРИКМАЛАРДАГИ ХИМИЯВИЙ БОҒЛАР

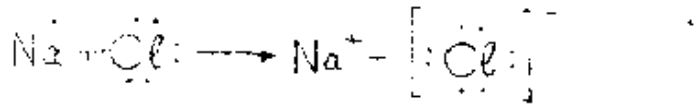
### ХИМИЯВИЙ БОҒЛАРНИНГ ҲОСИЛ БЎЛИШИ ВА ТУРЛАРИ

Химиявий боғланиш тўғрисидаги дастлабки илмий назарияни XX аср бошида рус олими Беркенгейм яратган. Беркенгейм органик бирикмаларда боғлар электронлар ёрдамида ҳосил бўлади деб ҳисобларди. Беркенгейм фикрича, органик молекулаларда химиявий боғ битта электрон ҳисобига ҳосил қилиниб, бу валент электрон бир атомдан бошқасига бутунлай ўтмайди, балки ўзининг нормал ҳолатидан бошқа атомга томон силжийди, холос.

Химиявий боғланиш тўғрисидаги мукаммал назарияни Коссель ва Льюис (1916 йил) деярли бир вақтда яратдилар. Уларнинг фикрича, атомлар химиявий боғланиш ҳосил қилишида сиртқи электрон қаватларини барқарор дублет ёки октет ҳолатига келтиришга интилади.

Коссель элементлар барқарор октет ҳосил қилиш учун ё электрон қабул қилади, ёки электрон беради деб қарайди. Электрон берган атом мусбат, қабул қилгани эса *манфий ионга* айланади

*ва бу қарама-қарши зарядли ионлар электростатик тортиш кучи* билан ўзаро боғланади. Масалан, натрий хлориднинг ҳосил бўлишида натрий атомининг ягона валент электрони еттита валент электрони бўлган хлор атомига ўтади.



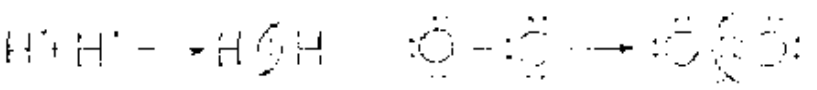
Электрон йўқотган натрий атомида саккиз электронли қават-октет очилиб қолади ва у мусбат зарядланган ионга айланади, хлор атоми битта электрон қабул қилиб, электрон қобиқдаги *электронлар сонини саккизга етказади ва манфий зарядланган* ионга айланади. Сўнгра $Na^+$ ва $Cl^-$ электростатик тортишиш кучи билан ўзаро боғланади.

$$Na^+ + Cl^- = NaCl$$

Асосида ионларнинг электростатик тортилиши ётган химиявий боғланиш и о н ёки э л е к т р о в а л е н т б о ғ л а н и ш, баъзан г е т е р о қ у т б л я р б о ғ л а н и ш дейилади.

Ион ҳолида бўлиши мумкин бўлмаган кўпгина органик бирикмаларда, *шунингдек баъзи анорганик бирикмаларда* (масалан: $Cl_2$, $H_2$, $O_2$, $F_2$) химиявий боғланиш қандай юзага келади, деган саволга Коссель назарияси жавоб бера олмади.

Льюис назариясига кўра, барқарор электрон қават валент электронларининг умумлашуви натижасида ҳосил бўлади. Шунга кўра, бу назария кўпинча **электрон жуфтлар назарияси** деб юритилади. Бу назарияга биноан водород ва кислород молекулаларининг ҳосил бўлишини қуйидагича тасвирлаш мумкин:

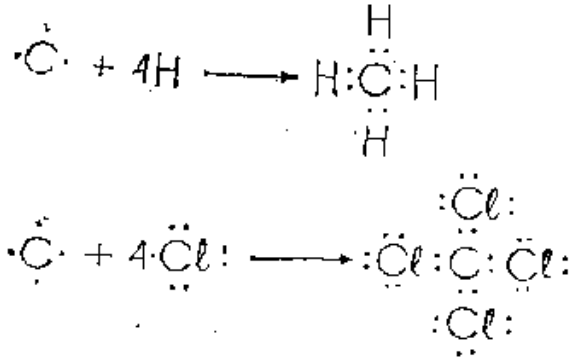


Натижада, ҳар бир атом атрофида барқарор дублет ёки октет қават ҳосил бўлади.

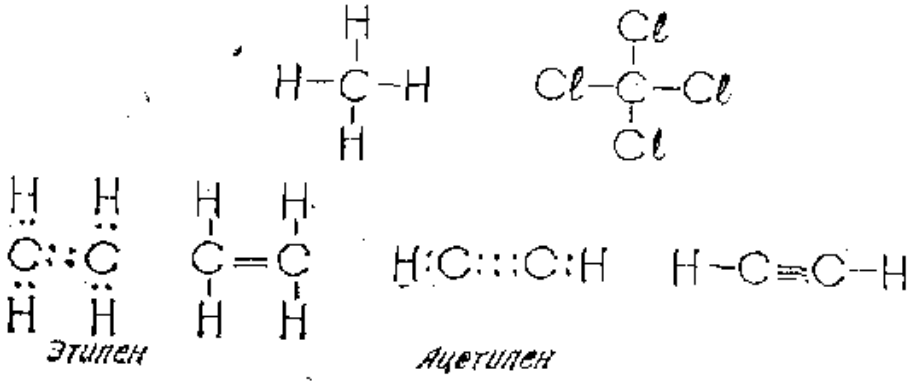
Углеродгача жойлашган, яъни *I, II, III* группа элементлари осон электрон бериб катионларга айланса, углероддан кейин жойлашган, яъни *V, VI, VII группа элементлари осон электрон қабул* қилиб, анионларга айланади. Углероднинг марказий ҳолатда жойланиши шунга олиб келадики, унинг атоми электрон беришга ҳам, электронларни қабул қилиб анионлар ҳосил қилишга ҳам мойил бўлмайди. Бу углерод атоми валент электронларининг мусбат зарядланган атом ядросига яқин туриши, валент электронлар атом ядросидан фақат иккита электронли қават билан ажралганлиги билан боғлиқдир.

Углерод атоми электрон қобиғи тузилишининг ўзига хос хусусиятларига кўра органик бирикмаларда химиявий боғлар элек-

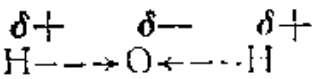
тронларни қабул қилиш ёки бериш ҳисобига эмас, балки умумлашган электронлар жуфти ҳисобига ҳосил бўлади. Углерод атоми осон электрон берадиган элементлар билан ҳам осон электрон қабул қиладиган элементлар билан ҳам октет ҳосил қилади:



Бундай ифодалаш ҳажм жиҳатдан поқулай бўлганлиги учун электронлар жуфтини чизиқча билан белгилаш қабул қилинган:



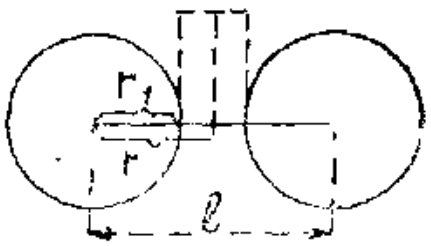

Шундай қилиб, ёнма-ён турган атомлар учун умумий бўлган битта, иккита ёки учта электронлар жуфти орқали вужудга келадиган химиявий боғлар гомеополяр ёки ковалент боғлар деб аталади. Ковалент боғнинг хусусиятларидан бири унинг қутблилигидир. Ковалент боғланиш қутбсиз ковалент боғланиш ва қутбли ковалент боғланишга бўлинади. Боғнинг қутблилиги қўшни атомлар орасида электронларнинг тақсимланишини кўрсатади, унинг қиймати СИ системаси бўйича кулон/метр (кл/м) билан ифодаланади.



Қутбли ковалент боғланишни баён қилишдан аввал «боғ узунлиги» тушунчаси билан танишиб чиқамиз. Молекулани ҳосил қилувчи атомлар ядролари орасидаги масофа боғ узунлиги дейилади ва ангстрем (Å) ёки нанометр (нм)ларда ифодаланади ($1Å = 10^{-8}$ см ёки 0,1 нм). Масалан, иккита бир хил атом молеку-

ла ҳосил қилганда боғнинг узунлиги шу атомлар ковалент радиусларининг йиғиндисига тенг бўлади; бу радиус атомнинг ковалент радиуси дейилади (27-расм).

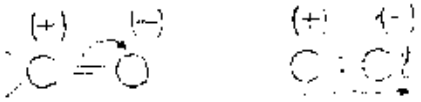
Расмдан кўриниб турибдики, *химиявий боғланиш орқали боғланган* атомларнинг ковалент радиуси боғ узунлигининг ярмига тенг. Атомларнинг ковалент радиуси шу атомнинг радиуси ($r_1$) дан катта бўлади, чунки ядролар бир-биридан қочади. Қочиш кучи электрон-ядро тортилиш кучига мувозанатлашганда ядролар ўртасидаги масофа ўзгармайди. Ҳозирги вақтда рентгеноструктур анализ усули ва бошқа усуллар билан боғлар узунлиги аниқланган. Бу масофа атомларнинг химиявий табиатига ва боғларнинг характери (бирламчи, иккиламчи, учламчи) га боғлиқ.




*27-расм.* Боғ узунлиги.
r — атомнинг ковалент радиуси; l — ядролар орасидаги масофа.

Водород молекуласида H:H водород-водород атомлари орасидаги умумлашган электронлар жуфти ҳеч қаёққа силжимаган, ҳар иккала водороддан баробар узоқликда жойлашган. $Cl_2$, $O_2$, $N_2$ молекулаларида ҳам умумлашган электронлар жуфти шунга ўхшаш жойлашган, яъни бу молекулалар қутбсиз ковалент боғ билан боғланган.

Агар молекула ҳосил қилаётган атомларнинг электроманфийлиги бир-биридан кўпроқ фарқ қилса, умумий электронлар булути ядролар ўртасида бир текис тақсимланмайди: у электроманфийлиги катта бўлган атомга томон силжийди. Натижада, молекуланинг бир қисми нисбатан манфий, иккинчи қисми эса нисбатан мусбат зарядланади*. Бундай боғланиш қутбли ковалент боғланиш дейилади:




Умумлашган электронларнинг силжиш даражасини аниқлаш учун диполь моменти (μ) дан фойдаланилади. Зарядлар миқдори (e) нинг шу зарядлар орасидаги масофа (l) га кўпайтмаси диполь моменти дейилади.

$$\mu = e \cdot l$$

* Нисбатан мусбат ва нисбатан манфий зарядларни ионнинг зарядидан фарқ қилиш учун (+) ва (—) лар билан белгилаймиз.

Сув молекуласи учун $l = 0{,}384 \cdot 10^{-8}$ см; $e = 4{,}8 \cdot 10^{-10}$ электростатик заряд бирлиги (э. з. б.)

$\mu = (4{,}8 \cdot 10^{-10}) \cdot (0{,}384 \cdot 10^{-8}) = 1{,}84 \cdot 10^{-18}$ э. з. б·см.

Диполь моментининг бирлиги қилиб дебай D қабул қилинган.

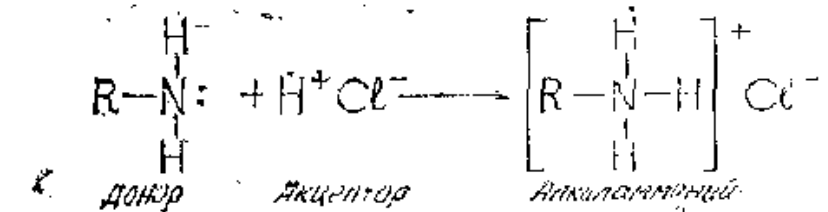
1 D = $10^{-18}$ э. з. б.·см га тенг. Демак, сувнинг диполь моменти 1,84 дебайга тенг.

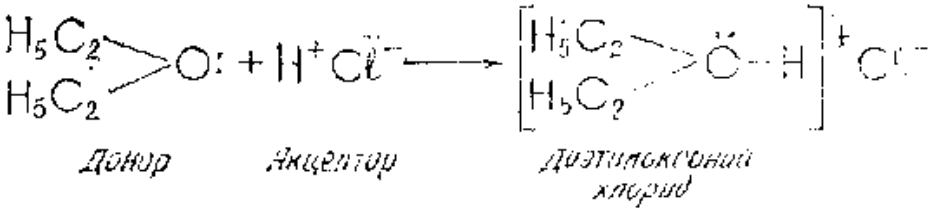
Бир неча атомлардан тузилган мураккаб молекуланинг диполь моменти *шу молекула таркибидаги ҳар бир боғ диполь моментларининг йиғиндисидан* келтириб чиқарилади. Қуйида баъзи бир моддаларнинг диполь моментлари D бирлигида келтирилган:

| | |
|---|---|
| Карбонат ангидрид $CO_2$ | 0 |
| Водород $H_2$ | 0 |
| Сув $H_2O$ | 1,84 |
| Метан $CH_4$ | 0 |
| Метил хлорид $CH_3Cl$ | 1,97 |
| Хлороформ $CHCl_3$ | 0,93 |

Шуни ҳам қайд қилишимиз лозимки, модда молекуласининг *қутбланганлик даражаси унинг реакцияга киришиш қобилияти* билан узвий боғланган.

Ковалент боғнинг кўринишларидан бири к о о р д и н а ц и о н боғдир. Баъзи атомларда эркин, лекин умумлашмаган электронлар жуфти бор. Масалан, бирламчи амин молекуласидаги азотда битта, диэтил эфир молекуласидаги кислород атомида иккита умумлашмаган эркин электронлар жуфти бор. Бирламчи аминга ёки диэтил эфирга кучли протонли кислоталар (масалан, хлорид кислота) таъсир эттирилса, электронидан ажралган водород атомининг азот ёки кислород атомининг эркин электронлар жуфтига бирикиши содир бўлади. Натижада, алкиламмоний хлорид ва диэтилоксоний хлорид ҳосил бўлади:



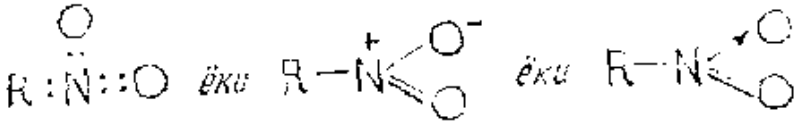




Бир молекуланинг эркин электронлар жуфти ҳисобига ҳосил бўладиган ковалент боғнинг бу тури к о о р д и н а ц и о н б о ғ дейилади. Эркин электронлар жуфтини берган атом ёки ионлар

донор, иккинчиси эса акцептор дейилади. Шунинг учун ҳам бу боғланиш яна *донор-акцептор* боғланиш ҳам деб юритилади.

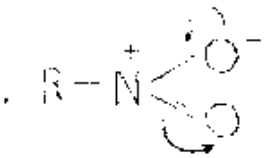
**Семиполяр (ярим поляр) боғланиш.** Семиполяр боғланиш — ковалент ва электровалент боғлар йиғиндисидан иборат боғланишдир. Семиполяр боғни кўпинча кучли қутбланган ковалент боғ ҳам деб юритилади. Бу боғ координацион боғ каби бир атом (донор) нинг эркин электронлар жуфти ҳисобига ҳосил бўлади, аммо семиполяр боғда эркин электронлар жуфти иккинчи атом (акцептор) га томон кучли силжиган бўлади.

Семиполяр боғ нитробирикмаларда мавжуддир. Октет назариясига асосан нитробирикмалардаги нитрогруппа қуйидагича тузилган:

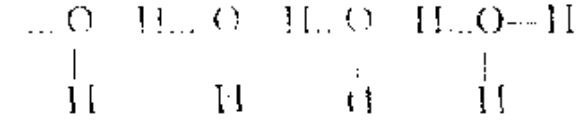


Нитрогруппанинг бу тузилиш формуласига кўра, азот билан бириккан кислород атомининг бири қўш боғ билан, иккинчиси эса ярим поляр боғ билан боғлангандир. Бу эса нитробирикмаларнинг қутбланганлигини кўрсатади.

Кейинги текширишлар аслида нитрогруппадаги ҳар иккала кислород атомлари ўзаро тенг манфий зарядга эга эканлигини, бу эса электронларнинг қуйидагича силжиши ҳисобига ҳосил бўлишини кўрсатди:

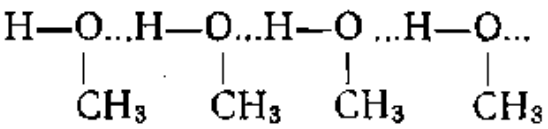


**Водород боғланиш ҳақида тушунча.** Водород атомининг ўлчами бошқа атомларнинг ўлчамига қарағанда анча кичик. Шунинг учун ҳам у электроманфийлиги юқори бўлган атом (*N*, *O*, *F*) лар билан боғланганда молекула таркибидаги атомларнинг электрон цўзатларига жуда яқинлашиши мумкин. Бунда водород атоми билан электроманфийлиги юқори бўлган атом (*N*, *O*, *F*) лар ўртасида ўзига хос боғ вужудга келади. Бундай боғланиш **водород боғланиш дейилади.** Масалан, сувда водород боғланишнинг ҳосил бўлишини қуйидагича ифодалаш мумкин:



Водород боғланишнинг вужудга келишининг мажбурий шартларидан бири электроманфий атом ёнида ҳеч бўлмаса биттагина

эркин электронлар жуфтининг бўлишидир; бу эркин электронлар жуфтига водород боғини ҳосил қилувчи водород атоми тортилади. Масалан, метил спиртда водород боғланишнинг ҳосил бўлишини қуйидагича тасвирлаш мумкин:



Водород боғланишнинг энергияси 5—10 ккал/моль га тенг. Таққослаш учун H—H боғ энергияси 104,2 ккал/моль; C—C боғ энергияси 82,6 ккал/моль; O—H боғ энергияси 109 ккал/моль эканлигини кўрсатиб ўтамиз.

Бирикмаларнинг эрувчанлиги, учувчанлиги, қайнаш температураси каби қатор катталиклар водород боғланишнинг ҳосил бўлиши билан боғлиқ. Бу боғлиқликлар билан спиртларнинг ва карбон кислоталарнинг хоссаларини ўрганиш жараёнида танишамиз.

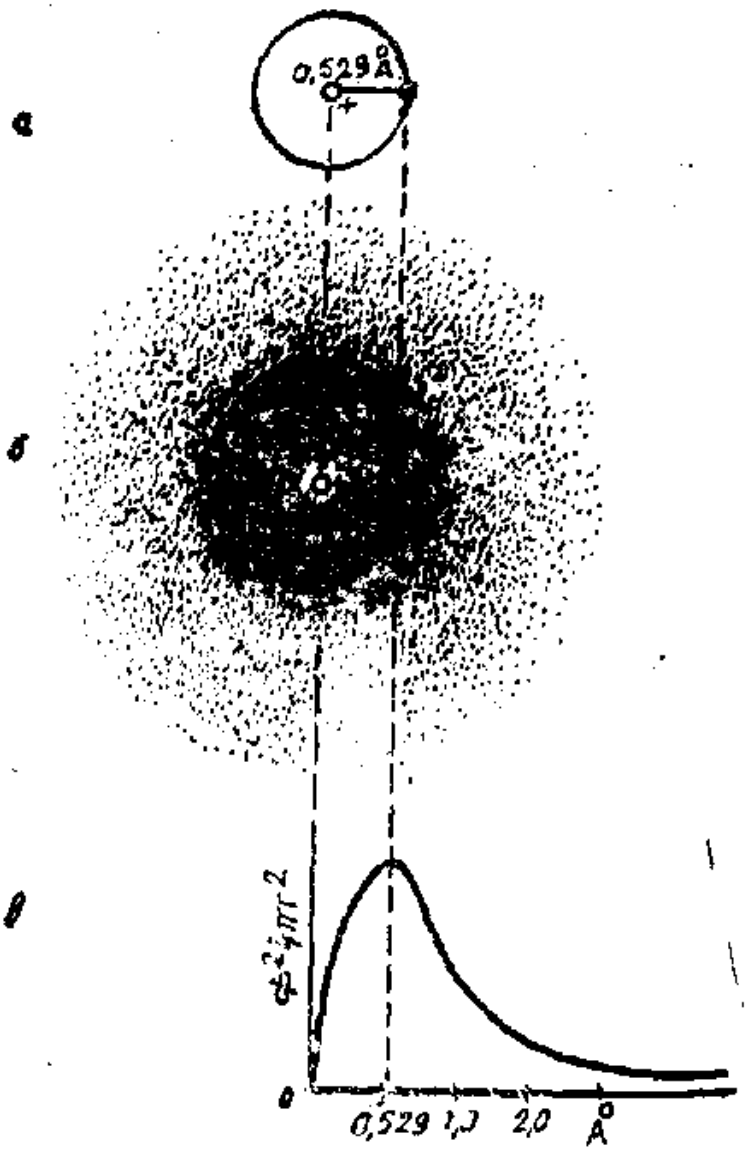
## ХИМИЯВИЙ БОҒЛАРНИНГ ЭЛЕКТРОН НАЗАРИЯСИ

Органик химияда квант механикасининг қўлланилиши тузилиш назариясининг ривожланишида ва химиявий боғлар моҳиятини билишда янги давр бўлди.

Квант механика атом тузилиши ҳақидаги тушунчаларни тубдан ўзгартириб юборди. Бор назарияси бўйича, водород атоми мусбат зарядланган ядродан иборат бўлиб, унинг атрофида айланма орбита бўйлаб 0.529 Å (0.0529 нм) радиусда нуқтали заряд кўринишида электрон айланиб юради дейилса, квант механикаси нуқтаи назаридан водород атомининг тузилиши бошқача: электрон жуда катта тезлик билан ҳаракат қилади. Бундай ҳаракат қилганда электрон гўё атом ядросини маълум масофада ўраб турувчи манфий электрон булутини ҳосил қилади. Бундай булутнинг зичлиги бир хил эмас; электроннинг бўлиш эҳтимоллиги кўп бўлган жойда зичлик катта, электрон кам бўладиган жойда зичлик ҳам кам бўлади. Электрон булутнинг зичлиги кузатилса, у ядронинг ёнида нолга тенг бўлади, кейин тез ортиб боради ва ядрога нисбатан 0.529Å (0.0529 нм) масофада максимумга етади, сўнгра эса аста-секин камаяди. 28-расмда водород атомининг Бор назарияси бўйича тузилиш схемаси ва унинг замонавий квант-механика манзараси график тасвирланган.

Маълумки, электрон бир вақтнинг ўзида ҳам заррача, ҳам тўлқин хоссаларига эга. Электроннинг ядро атрофидаги ҳаракатини ифодалаш учун тўлқин функцияси $\psi$ (x, y, z) дан фойдаланилади. Бу ерда x, y, z — фазовий координатлардир. Бу функциянинг квадрат модули $[\psi]^2$ электроннинг элементар ҳажмда бўлиш эҳтимоллигини аниқласа, функциянинг ўзи орбитални тасвирлайди.

Электроннинг бўлиш эҳтимоллиги максимал даражада бўлган фазо а т о м о р б и т а л (АО) дейилади.




*28-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 $\psi^2 4\pi r^2$ қўйилган.

Орбиталлар ва уларни эгаллайдиган электронларнинг ҳолати **квант сонлари** билан белгиланади. **Бош квант сони** $n$ орбитал энергиясининг даражасини характерлайди. **Орбитал квант сони** $l$ орбиталнинг шаклини белгилайди. $l=0$ бўлганда АО шар шаклига эга бўлади ва у *s*-орбитал деб аталади. $l=1$ бўлганда АО гантелсимон (саккиз рақамига ўхшаш) шаклга эга ва у *p*-орбитал деб аталади. **Магнит квант сони** $m$ орбиталнинг фазода йўналишини кўрсатади. Электроннинг ўз ўқи атрофида айланиши спин деб аталиб, у **спин квант сони** $s$ билан характерланади. *Спин квант* сони қуйидаги икки қийматнинг: $+\frac{1}{2}$ ёки $-\frac{1}{2}$ бирига тенг бўлади.

Атом орбиталлар электронлар билан тўлдирилганда қуйидаги учта асосий қоидаларга риоя қилинади:

1. **Барқарорлик принципи.** АО лар электронлар билан энергетик даражалари ортиб бориши тартибида $1s<2s<2p<3s<3p<4s$ тўлдирилади, яъни дастлаб кам энергияли АО лар тўлдирилади.

2. **Паули принципи.** Паули принципига кўра, атомда иккита мутлақо бир хил ҳолатдаги электронларнинг бўлиши мумкин эмас. Улар ё электрон булутининг шакли, ё электрон зичлигининг тақсимланиши, ё фазода жойлашишининг турлича бўлиши билан фарқланиши шарт. Битта АО да фақат иккита антипараллел спинли электронлар бўлади.

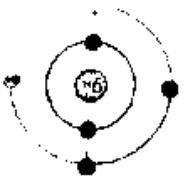
3. **Гунд қоидаси.** Электронлар АО да параллел спинли электронлар энг кўп сақланиб қоладиган тарзда жойлашишга интилади, яъни бир хил энергияли АО ларда электрон биттадан жойлашишга ҳаракат қилади.

Ҳозирги вақтда энергияси яқин бўлган ҳар хил атом орбитал (АО) лар ўзаро таъсирлашиб бир хил энергияли гибрид орбиталларни ҳосил қилади деб фараз қилинади. Органик химияда углерод атомининг гибрид орбиталлари деган тушунчадан кенг фойдаланилади. *Буни биз қуйида кўриб чиқамиз.*

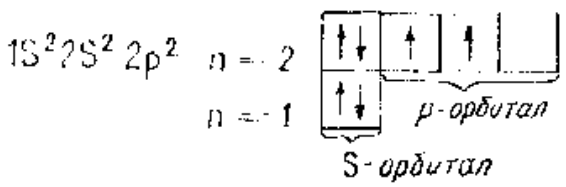
## УГЛЕРОД АТОМИНИНГ ЭЛЕКТРОН ТУЗИЛИШИ

### *ОДДИЙ КОВАЛЕНТ БОҒНИНГ ЭЛЕКТРОН ТУЗИЛИШИ*

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




Қўзғалмаган углерод атомининг электрон конфигурацияси қуйидагича ифодаланади:

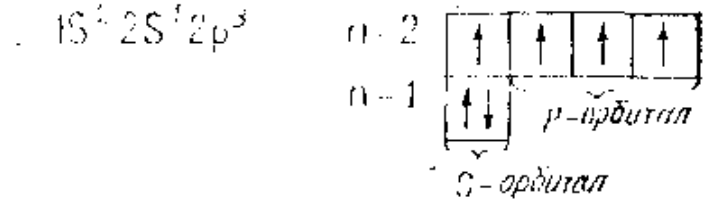



Пастдаги тўртбурчак билан углерод атомининг биринчи электрон қобиғи тасвирланган. Бу қобиқдаги иккита электрон қарама-қарши йўналишдаги иккита стрелкалар билан белгиланган. Бу икки

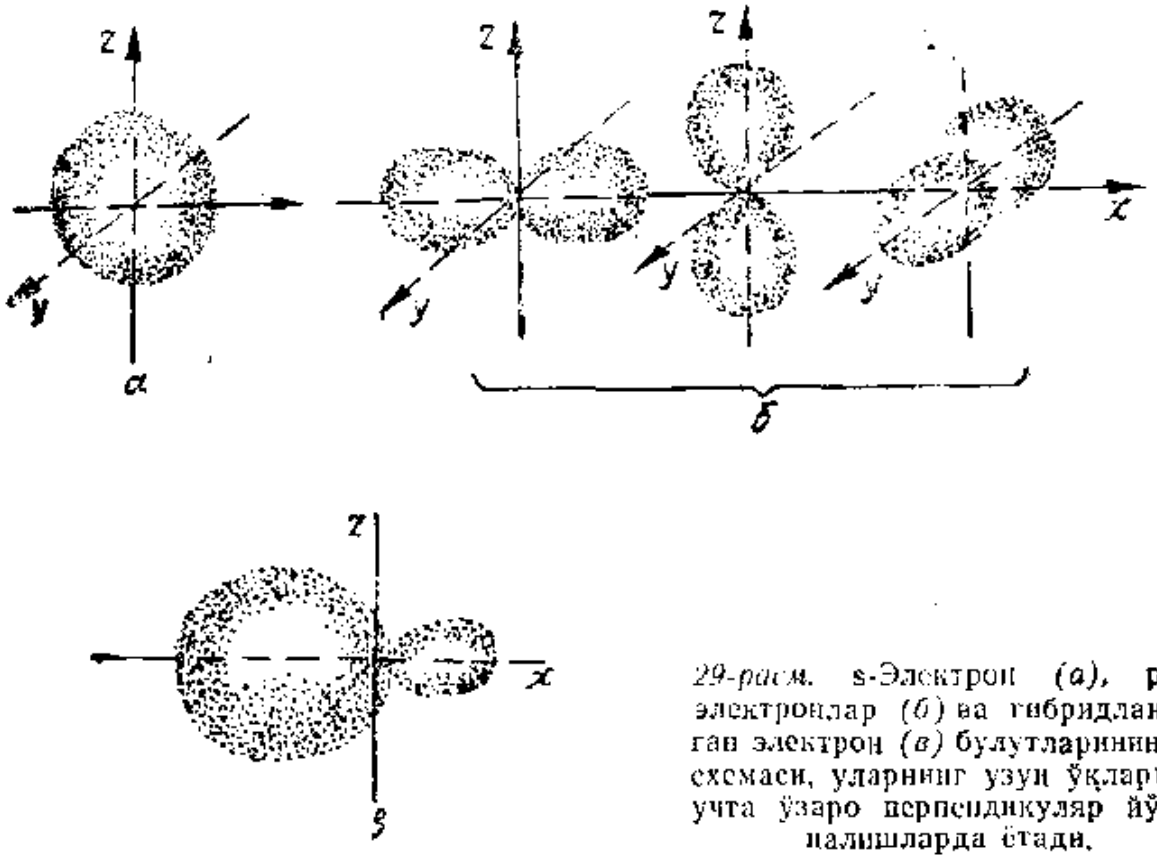
электрон жуфтлашган бўлгани учун бошқа атомларнинг электронлари билан химиявий боғлар ҳосил қилиш хоссасига эга эмас. Углерод атомининг биринчи электрон қобиғи инерт газ гелийининг электрон қобиғига айнан ўхшашдир.

Юқоридаги тўртта тўртбурчаклар билан иккинчи электрон қобиқ ифодаланган. Қўзғалмаган углерод атомининг бу қобиғида иккита жуфтлашган ва иккита жуфтлашмаган электронлар жойлашган бўлади. Жуфтлашмаган электрон ҳар бир тўртбурчакдаги фақат битта стрелка билан тасвирланади. Углерод атоми бошқа *атомлар билан ёки ўзаро химиявий боғ ҳосил қилганда* қўзғалмаган ҳолатдан қўзғалган ҳолатга ўтади, бунда иккинчи электрон қобиғдаги жуфтлашган иккита электрон жуфтлашмаган ҳолатга ўтиб, углерод тўрт валентликни намоён қилади.

Қўзғалган углерод атомининг электрон конфигурацияси қуйидагича ифолаланади:



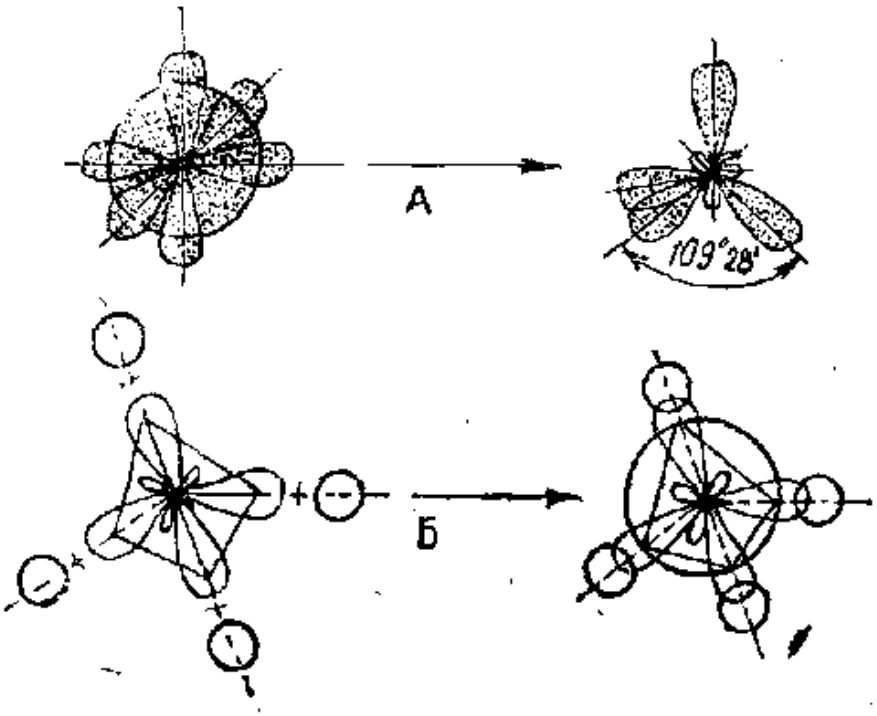

Демак, углерод атоми қўзғалган ҳолатда ташқи қаватида шар шаклидаги битта *s*- электрон ва уч хил ўзаро перпендикуляр йўналишда жойлашган (29 расм, *а* ва *б*) гантельсимон учта *p*- электронга эга бўлади.




*29-расм.* s-Электрон (*а*), p-электронлар (*б*) ва гибридланган электрон (*в*) булутларининг схемаси, уларнинг узун ўқлари учта ўзаро перпендикуляр йўналишларда ётади.

**Бирикмаларнинг ҳосил бўлишида электронларнинг гибридланиши рўй беради.** Масалан, қўзғалган углерод атомининг битта *s* ҳамда учта *p*-орбиталлари (ҳаммаси бўлиб тўртта АО) қўшилиб, тўртта оралиқ орбитал ҳосил бўлади ва у **гибрид орбитал** ёки **гибридланган электрон булути** деб аталади (*гибрид — қўшилиш*, чатишиш деган маънони билдиради).

Углерод атомидаги битта *s* ва учта *p*-орбиталларнинг қўшилишидан ҳосил бўлган тўртта гибрид орбитал бир хил шаклга эга (29-расм, *в*). *Гибрид орбиталларнинг бир томонида электрон булути кўп, иккинчи томонида эса кам.* Гибрид орбитал бошқа орбитални *ана шу электрон булути кўп томони* билан қоплайди. Натижада, қопланиш максимал даражада бўлади, ядролар ўртасида




*30-расм.*

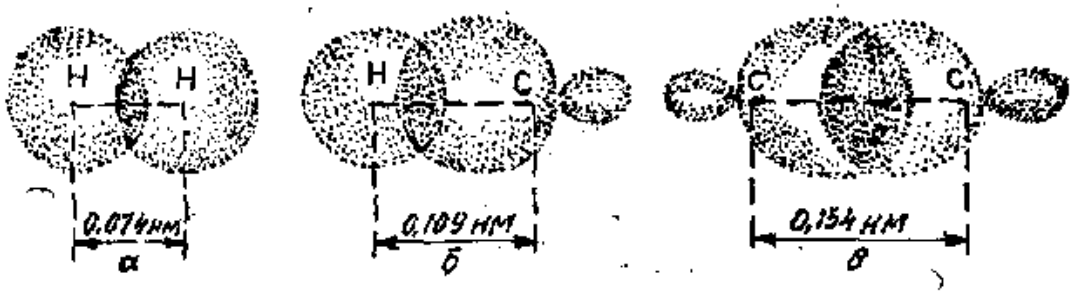
*А — s-ва p-орбиталлардан углероднинг гибрид орбиталларининг ҳосил бўлиши; Б — метан молекуласининг ҳосил бўлиши.*

электрон булутининг зичлиги ортади, демак, юзага келадиган боғ ҳам барқарор бўлади. 30-расм *А* да углероднинг *s*- ва *p*-орбиталларидан тўртта гибрид орбиталнинг ҳосил бўлиш схемаси келтирилган. Тўрттала гибрид орбитал тетраэдр марказидан унинг учларига томон йўналиб жойлашганда уларнинг ўзаро таъсирланиши кам бўлади. Иккинчидан, гибрид орбиталлар ва водороднинг 1*s*-орбиталларидан метан ҳосил бўлганда гибрид орбиталларнинг тетраэдрик жойлашиши метан молекуласидаги водород *атомларининг бир-биридан баравар узоқликда туришини ҳам таъминлайди* (30-расм, *Б*). Демак, уларнинг ўзаро итарилиш энергияси ҳам энг кам бўлади. *Гибрид орбиталларнинг йўналишлари* орасидаги бурчаклар метанда 109° 28′ га тенг. (30-расм).

*Углерод атомининг юқорида баён қилинган* гибридланиши $sp^3$ ёки *тетраэдрик гибридланиш* деб аталади. Тетраэдрик гибридла-

нишга эга бўлган углерод «*углерод атоми биринчи валентлик ҳолатида*» дейилади.

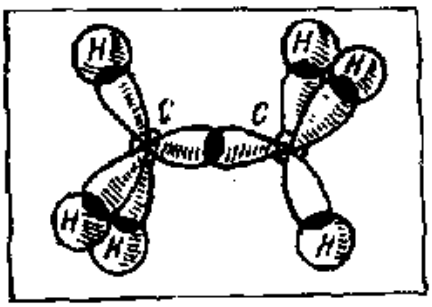
Қуйида Н—Н, С—Н, С—С атомлари орасида ҳосил бўладиган оддий боғнинг электрон схемаси келтирилган (31-расм *а*, *б*, *в*). Агар Н—Н атомлари орасидаги оддий боғ иккита шар шаклидаги *s*-орбиталларнинг қопланиши ҳисобига ҳосил бўлса (31-расм, *а*), С—Н атомлари орасидаги оддий боғ эса углероднинг гибрид орбитали ўзининг электрон булути кўп томони билан водороднинг *s*-орбиталини қоплаши ҳисобига ҳосил бўлган (31-расм, *б*).




*31-расм.* σ-Боғларнинг ҳосил бўлишида орбиталларнинг ўзаро қопланиши:

а. *Н—Н боғи*; *б. Н—С боғи*; *в. С—С боғи.*

Углерод атомлари ўзаро боғланганда (масалан, этан молекуласининг ҳосил бўлиши) углерод атомларининг гибрид орбиталлари бир-бирини қоплайди ва σ-боғни ҳосил қилади (31-расм, *в* ва 32-расм). Этан молекуласида қопланган гибрид орбиталлар *ўқлари билан бошқа гибрид орбиталлар ўқлари орасидаги* бурчаклар ҳам 109° 28′ га тенг.




*32-расм.* Этан молекуласининг электрон тузилиши.

Пропан ва ундан кейин келадиган тўйинган углеводородларда ҳам С—Н боғлар ўртасидаги бурчак 109° 28′ га тенг, барча С—Н ва С—С боғлар σ-боғлардир. σ-боғни характерловчи энг асосий хусусиятлардан бири шуки, уларни ҳосил қилувчи *электронлар* булутининг энг кўп қопланиш қисми атомлар марказини бирлаштирувчи *тўғри чизиқда* ётади.

## ҚЎШ ВА УЧ БОҒЛАРНИНГ ЭЛЕКТРОН ТУЗИЛИШИ

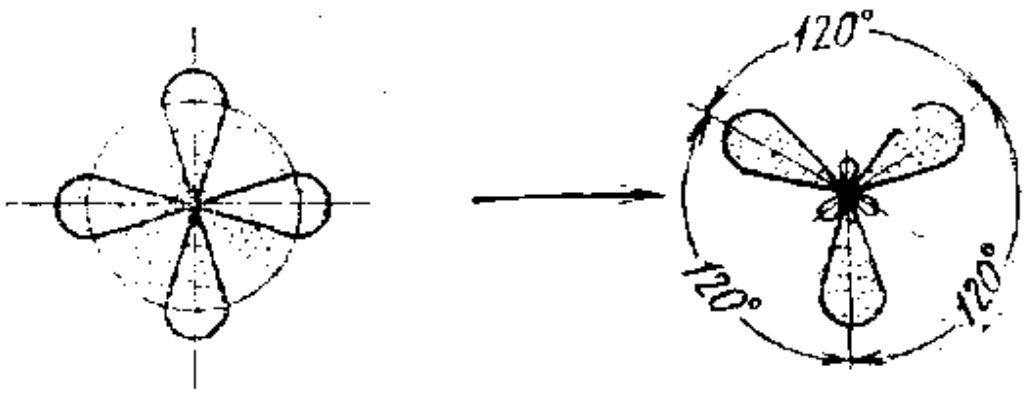
Қўш ва уч боғ тутган бирикмаларда углерод-углерод орасидаги такрорланган ковалент боғларнинг электрон тузилиши бир хил эмас. Масалан, этилен молекуласида ҳар бир углерод атомининг тўртта валент электронларидан битта $s$-электрон ва иккита $p$-электрон (ҳаммаси бўлиб учта АО) гибридланишда иштирок этади. Натижада, учта бир хил гибрид орбитал ҳосил бўлади. Ҳар бир углерод атомида биттадан $p$-электрон (*биттадан $p$-АО*) ўзгармасдан «соф» ҳолда қолади (6-жадвал).

*6-жадвал*

**Турли углерод атомларидаги электрон булутлар**

| Углерод атоми | Электрон булутлар | | | |
|---|---|---|---|---|
| Қўзғатилган, дастлабки ҳолат | $s$ | $s$ | $p$ | $p$ |
| Қўзғатилган, тўйинган бирикмаларда | $sp^3$ | $sp^3$ | $sp^3$ | $sp^3$ |
| Қўзғатилган, этилен бирикмаларида | $sp^2$ | $sp^2$ | $sp^2$ | $p$ |
| Қўзғатилган, ацетилен бирикмаларида | $sp$ | $sp$ | $p$ | $p$ |

Ҳосил бўлган гибрид орбиталлар бир-биридан 120° бурчак остида жойлашгандагина, уларнинг бир-биридан итарилиши минимал даражада бўлади. Табиийки, бу орбиталлар фазовий эмас,

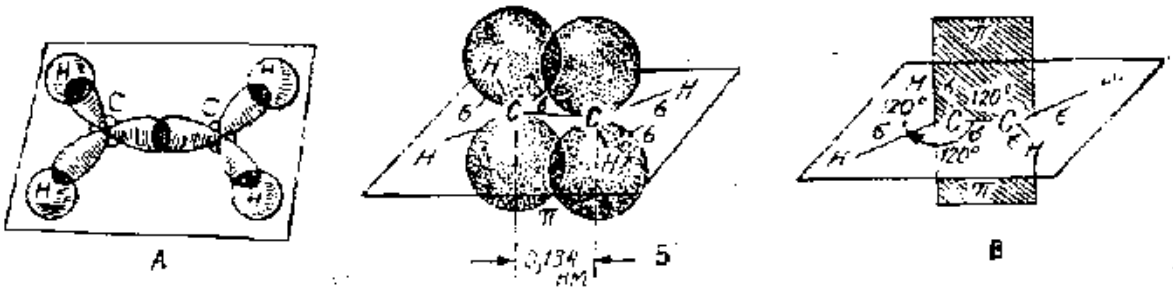



*33-расм. $sp^2$-Гибрид орбиталларнинг ҳосил бўлиши.*

балки текисликда жойлашади (33-расм). Бундай гибридланиш $sp^2$-гибридланиш, шу ҳолатдаги углерод атоми эса «иккинчи валент ҳолатида» дейилади. Баъзи ҳолларда $sp^2$-гибридланиш тригонал гибридланиш деб ҳам аталади. (33-расм).

$sp^2$-гибридланган иккита углерод атоми бир-бири билан боғланганда гибрид орбиталлар бир-бирини қоплайди — σ-боғ ҳосил бўлади (34-расм, *А*). Этилен молекуласида бир текисликда жойлашган бундай σ-боғлардан бештаси мавжуд.

Ҳар қайси углерод атомида қолган биттадан «соф» *p*-электронлар этилен жойлашган текисликка перпендикуляр йўналишда




*34-расм.* Этилен боғларининг тузилиш схемаси.

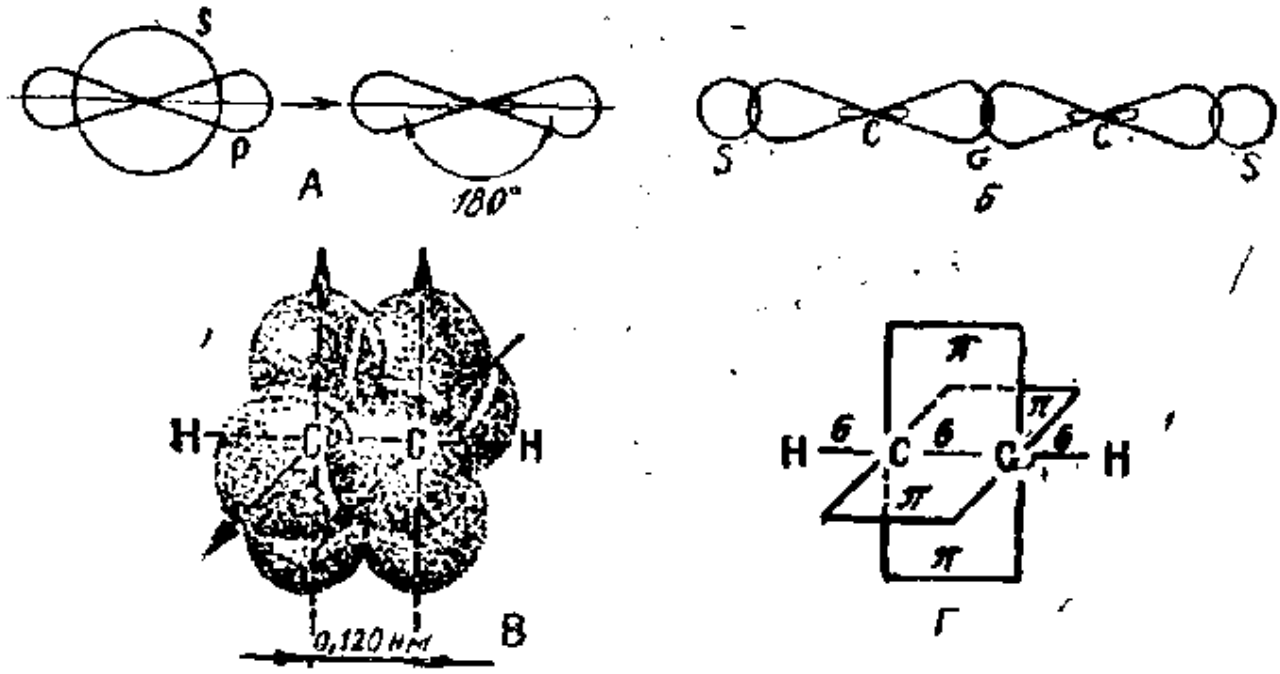
бир-бирини қоплаб, углерод атомлари орасидаги иккинчи боғни ҳосил қилади (34-расм, *Б*). Бу боғни π-боғ деб аталади. Этилен молекуласидаги σ- ва π-боғларнинг жойлашиши 34-расм, В да кўрсатилган.

Аммо *p*-электронларнинг бир-бирини қоплаш даражаси атом ядроларини бириктирувчи тўғри чизиқ йўналишида таъсирлашувчи булутларникидан кам бўлади. Шунинг учун π-боғ σ-боғга нисбатан бўшроқ бўлади. Шунга қарамай, бундай боғланиш вужудга келгач, атомлар бир-бирига янада кўпроқ яқинлашади. Этан молекуласидаги углерод атомлари ядролари орасидаги масофа 0,154 нм, этилен молекуласида эса 0,134 нм га тенг.

Ацетилен H—C ≡ C—H даги каби уч боғларда гибридланиш *битта s- ва битта p-электронлар (ҳаммаси бўлиб иккита АО) ҳисобига содир бўлади.* Бундай гибридланиш *sp*-гибридланиш ёки дигональ гибридланиш дейилади. *sp*-гибридланиш ҳолатидаги углерод атоми «учинчи валентлик ҳолатда» деб аталади. Ҳосил бўладиган иккита бир хил гибрид орбитал бир-бири билан 180° бурчак остида жойлашади (35-расм, *А*). Бу гибрид орбиталлардан ацетилен молекуласи ҳосил бўлишида улар σ-боғ ҳосил қилиб боғланади (35-расм, *Б*).

Ҳар бир углерод атомида гибридланмай қолган иккитадан «соф» *p*-электронлар (6-жадвалга қаранг) бир-бирини ўзаро перпендикуляр текисликда қоплайди ва иккита π-боғни ҳосил қилади (35-расм, *В*, *Г*). Демак, ацетилен молекуласидаги углерод атомларини бириктирувчи учта боғнинг бири σ-боғ, қолган иккитаси эса π-боғдир; σ-боғ гибридланган *sp*-электронлардан, π-боғлар эса гибридланмаган «соф» p-электрон (p-АО) ларнинг икки жуфтидан ҳосил бўлади.

Ковалент боғ ҳосил бўлганда электрон булутининг зичлиги молекулада турлича тақсимланади. Масалан, орбиталларнинг қопланган жойида электрон зичлиги энг кўп бўлса, молекуланинг




*35-расм.* sp-Гибридланиш ва ацетилен молекуласининг электрон тузилиши.

бошқа жойларида камроқ бўлади. Химиявий боғланишни характерлаш учун электрон булутнинг молекулада тақсимланишини топиш зарур. Молекуладаги электрон зичликни аниқ ҳисоблаш усули йўқ, лекин бирмунча қониқарли натижалар берувчи усуллар мавжуд. Бу усуллар асосан иккита: валент боғлар (ВБ) усули ва молекуляр орбитал (МО) лар усули.

ВБ усули асосида АО ларнинг қопланишида содир бўладиган электронларнинг жуфтланиши ҳақидаги тасаввурлар ётади. Антипараллел спинли умумлашган электронлар жуфти иккала атом ядролари орасида юқори электрон зичликка эга бўлган ва ҳар иккала ядроларни тортиб турувчи соҳа ҳосил қилади. Бунда икки ядроли ва икки электронли ковалент боғ ҳосил бўлади. ВБ усулида молекуладаги АО лар ўз индивидуаллигини, ўзига хос хусусиятларни сақлаб қолади. Умумлашган ҳар иккала электрон бириккан атомларнинг атом орбитал (АО) ларида қолади, яъни улар ядролар орасида локаллашади.

МО лар усули бўйича боғ ҳосил қилувчи электронлар маълум атомларнинг АО ларида локаллашмаган, балки улар молекуляр орбитал (МО) ларда жойлашган. Молекуляр орбиталлар усулида АО лардан ҳосил бўладиган МО шу АО ларнинг чизиқсимон комбинацияси (йиғиндиси ва айирмаси) дан ҳосил бўлади. Ҳосил бўлаётган МО ларнинг сони қопланаётган АО лар сонига тенг.

Молекуляр орбитал — асосан кўп марказли орбитал бўлиб, бу орбитални тўлдирадиган электронлар делокаллашган бўлади. МОнинг электронлар билан тўлиши Паули принципи ва Гунд қоидасига бўйсунади, МО ҳам квант сонлари билан характерланади. Демак, битта МО да электронлар сони иккитадан кўп бўла олмайди, бу электронларнинг ҳам спинлари Паули принципига биноан антипараллел бўлиши зарур. Одатда молекулада икки хил МО мавжуд деб қаралади: **боғловчи МО ва ажратувчи МО.**

АО лар йиғиндисига **боғловчи**, айирмасига эса **ажратувчи** МО мувофиқ келади. Бошқача айтганда, АО лар бир-бирини икки хил қоплаши мумкин: биринчисида ядролар ўртасидаги электрон булутнинг зичлиги ортади, иккинчисида эса камаяди. Биринчи ҳолда ядроларнинг электрон булутга тортилиши натижасида боғланиш ҳосил бўлади (боғловчи МО), иккинчи ҳолда эса электрон булутлар шундай қопланадики, бунда ядроларнинг электрон булутга тортилиш кучи, иккала ядро ўртасидаги итарилиш кучи билан бир йўналишда бўлади (ажратувчи МО), натижада, боғланиш юзага келмайди.

Боғловчи ва ажратувчи МО лардан ташқари **боғламайдиган** молекуляр орбиталлар ҳам бўлади. Улар *n*-МО лар деб белгиланади ва боғ ҳосил бўлишида иштирок этмайдиган электронлар жуфтига эга бўлган АО лар иштирокида ҳосил бўлади. Бундай электронлар яна эркин умумлашмаган жуфтлар ёки *n*- электронлар деб аталади. Органик бирикмаларда одатда азот, кислород, олтингугурт ва галогенлар *n*- электронлар сақлайди.

Шундай қилиб, химиявий боғлар ҳақидаги янги тушунчалар тузилиш назариясига таркибий қисм бўлиб кирди ва молекула тузилиши деганда атомларнинг бирор миқдордаги химиявий мойиллиги ёрдамида содир бўладиган маълум тартибдаги бирикишинигина эмас, балки фазода атомларнинг ўзаро жойлашуви, уларни бириктирувчи боғларнинг электрон тузилиши, шунингдек, *электрон зичлигининг бирор тартибда тақсимланиши* ҳам тушунилади.

## МОЛЕКУЛАДА АТОМЛАРНИНГ ЎЗАРО ТАЪСИРИ

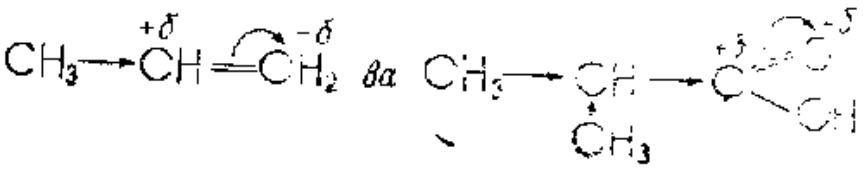
Биз ўтган бобда ковалент боғланишнинг вужудга келиши, унинг қутбланиши тўғрисида тўхталиб ўтган эдик. Ушбу бобда *биз атомлар ўзаро таъсирининг σ- ва π- боғлар бўйича узатилиши* ҳақида ҳамда электронодонор ва электроноакцептор ўринбосарлар ҳақида фикр юритамиз.

### ИНДУКТИВ ЭФФЕКТ

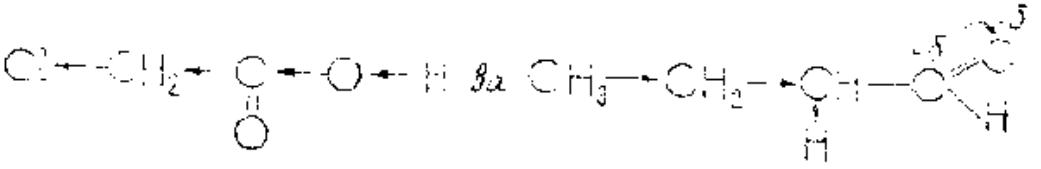
Агар молекулада электроманфийлиги юқори бўлган атом ёки *атомлар группаси бўлса, σ- боғнинг электронлар жуфти шу атом* ёки атомлар группаси томон силжийди ёки, аксинча, электронлар жуфти атом ёки атомлар группасидан углерод атоми томон силжиган бўлиши ҳам мумкин. Молекуладаги атомларнинг ўзаро таъсири натижасида вужудга келадиган электрон зичликнинг бундай қайта тақсимланиш ҳодисаси индуктив эффект дейилади. *Электрон булутларнинг фақат σ- боғлар бўйлаб силжиши натижасидагина* индуктив эффект вужудга келади. Бу билан индуктив эффект бошқа эффектлардан фарқ қилади.

Ўринбосар индуктив эффектининг йўналиши сифат жиҳатидан водород атоми билан таққослаш орқали баҳоланади. Водород атомининг индуктив эффекти 0 га тенг деб қабул қилинган (С—Н *боғи амалда қутбланмаган деб қаралади*).

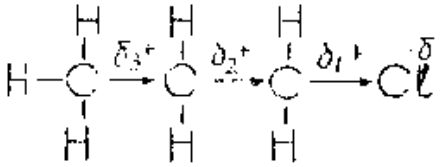
Индуктив эффект мусбат (+I) ва манфий (—I) бўлади. Атом ёки атомлар группаси электрон булутларини ўзидан углерод атоми томон силжитса индуктив эффект мусбат бўлади. Масалан:



Аксинча, атом ёки атомлар группаси электронлар жуфтини ўзига тортса, индуктив эффект манфий бўлади. Масалан:



σ- боғ электрон зичлигининг силжиши **тўғри**, π- боғ электрон булутининг силжиши эса **эгик** стрелкалар билан белгиланади. Индуктив эффект углерод занжири бўйлаб сўниб боради:



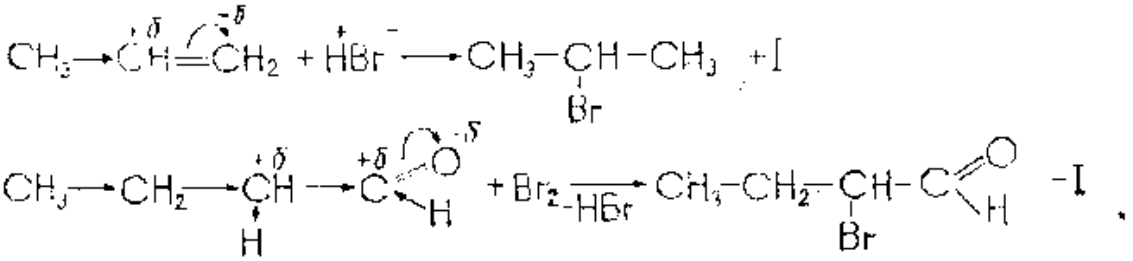
$$\delta_1^+ > \delta_2^+ > \delta_3^+$$

Қуйида — I индуктив эффектнинг чапдан ўнгга томон ортиб бориши кўрсатилган: — $CH_3$, —H, —$CH{=}CH_2$, —$C_6H_5$, —$OCH_3$; —J, —Br, —Cl, —F, —CN

Умуман, элемент даврий системада қанча ўнгда ва юқорида жойлашган бўлса, унинг индуктив таъсир кучи (—I) шунчалик катта бўлади.

π- боғларнинг электрон булути ҳаракатчан бўлгани учун π- боғли бирикмалардаги индуктив эффект σ- боғли бирикмалардагига қараганда кучлироқ бўлади.

Индуктив эффект органик бирикмаларда жуда кўп учрайди. Бирикмаларнинг хоссалари, органик реакцияларнинг бориш механизмлари каби қатор муҳим масалалар индуктив эффект билан боғлиқ:



## МЕЗОМЕР ЭФФЕКТ.

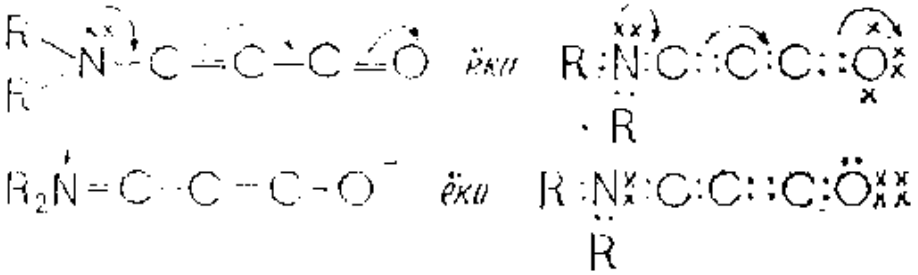
Мезомер эффект — ўринбосар электрон таъсирининг π-боғларнинг системаси бўйича узатилишидир.

Битта қўш боғли турли алкенларнинг гидрогенланиш иссиқлиги тахминан бир хил бўлади ва у 30 ккал/моль га тенг. Икки ва ундан ортиқ қўшбоғ тутадиган бирикмаларда гидрогенланиш энергияси мувофиқ равишда п·30 ккал/моль бўлиши зарур.

Ажратилган диенларда бу қонуният яққол намоён бўлади. Масалан, пентадиен — 1,4 ва гексадиен — 1,5 да аддитивлик мавжуд бўлиб, уларнинг гидрогенланиш иссиқлиги мос равишда 60,8 ва 60,5 ккаль/моль га тенг.

Қўш боғлар битта оддий боғ билан ажратилган, яъни оралатма қўш боғли бирикмаларда бундай аддитивлик кузатилмайди. Бутадиен-1,3 ва 2-метилбутадиен-1,3 да тажрибада топилган гидрогенланиш энергияси мувофиқ равишда 57,1 ва 53,4 ккаль/моль га тенг. Бу миқдорлар кутилган (60 ккал/моль) дан 3 ва 6,6 ккал га кам. Тажрибада топилган энергия миқдорининг аддитив ҳисобланган дан кичиклигидан маълумки, бутадиен-1,3 ва 2-метилбутадиен-1,3 молекулалари ажратилган диенли молекулаларга нисбатан мувофиқ равишда 3 ва 6,6 ккал энергияни кам сақлайди, яъни шунча миқдорга барқарордир. Оралатма қўш боғли диенларнинг, бошқача қилиб айтганда конъюгирланган диенларнинг, бундай барқарорлигига сабаб **оралатма боғланиш** (мезомерия ёки резонанс) **эффектидир**.

Оралатма боғланиш механизмига кўра октет таркибига кирувчи дублетлар бир-бири билан алмашиниб туради. Масалан, умумлашмаган электронлар жуфтига эга бўлган атом бу жуфтни ёнма-ён турган атомга бериши мумкин, ёнма-ён турган атомнинг дублети, ўз навбатида, бошқа атомга ўтади ёки шу бошқа атомнинг умумлашмаган электронлар жуфтига айланади. Масалан:



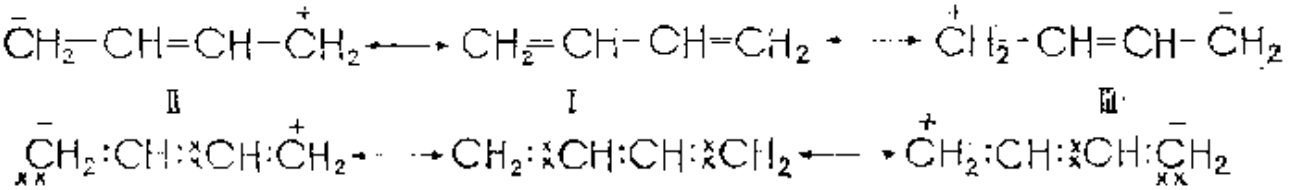
Мезомер эффект одатда оддий ва қўш боғлар навбатлашиб келадиган бирикмаларда ҳамда қўш боғ тутган углерод билан боғланган атом ўзида умумлашмаган электронлар жуфти тутган ҳолларда кузатилади.

Бутадиен-1,3 молекуласи мисолида мезомер эффект билан танишиб чиқамиз. Бутадиен-1,3 молекуласида тўртала углерод атоми ҳам $sp^2$-гибридланиш ҳолатида эканлигини биламиз. Демак, ҳар қайси углерод

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

атомида биттадан *фойдаланилмаган p-орбитал мавжуд.* Бу орбиталлардан иккитаси $C_1—C_2$, қолган иккитаси эса $C_3—C_4$ атомлар ўртасида локаллашган, яъни шу атомлар ўртасида қўш бог ҳосил қилишга сарфланган.

Электронларнинг мезомер силжиш механизмига кўра бутадиен-1,3 молекуласининг нормал ҳолатларини II ва III формулалар билан ҳам ифодалаш мумкин:



I, II ва III формулалар электрон изомерлар ёки резонанс структуралар дейилади.

*Шундай қилиб, бутадиен-1,3 молекуласи учта резонанс структура* билан ифодаланади. I, II ва III структураларнинг ҳеч бири реал мавжуд эмас ва уларнинг ҳеч қайсиси бутадиен-1,3 молекуласининг ҳақиқий структурасига мувофиқ келмайди. Аниқроғи, бутадиен-1,3 молекуласи ана шу учта структурани ҳам ўзида бирмунча *акс эттирадиган қандайдир оралиқ гибрид структура билан* ифодаланади.

I, II ва III структураларнинг гибриди деган сўз ҳар қайси резонанс структура ҳақиқий структурага маълум ҳиссасини қўшади, демакдир.

Резонанс структураларнинг қайси бирининг тузилиши ва хоссалари реал (гибрид) структуранинг тузилиши ва хоссаларига яқин бўлса, гибридда ўша структуранинг ҳиссаси кўпроқ бўлади. Масалан, бутадиен-1,3 нинг реал структурасига унинг I резонанс структураси бирмунча яқин. Шунинг учун ҳам гибрид структура 1 структурага кўпроқ ўхшайди.

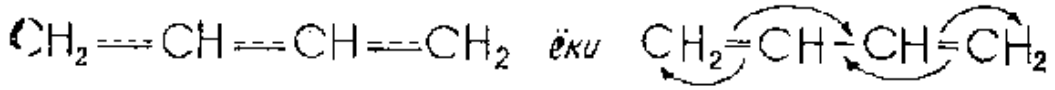
Табиийки, ҳар қайси резонанс структурага муайян энергия мувофиқ келади. Қайси резонанс структура гибрид структурага энг яқин бўлса, унинг энергияси нисбатан кам бўлади. Гибрид структуранинг энергияси алоҳида резонанс структуралар энергиясидан кичик бўлади. Шунинг учун ҳам бутадиен-1,3 молекуласи кутилганидан 3 ккал/моль, 2-метилбутадиен-1,3 эса кутилганидан 6,6 ккал/моль га барқарордир. Валент структурага мувофиқ келадиган молекула энергиясининг одатдагидан камайиши **резонанс ёки мезомерия энергияси** дейилади.

Юқорида кўриб ўтилган 2-метилбутадиен-1,3 молекуласининг гидрогенланиш иссиқлиги (53,4 ккал) нинг кутилган энергия (60 ккал) дан камайиши — 6,6 ккал/моль резонанс ёки мезомерия энергиясидир.

Энди бутадиен-1,3 нинг гибрид структураси қандай тузилгани-

ни кўриб чиқамиз. Агар бутадиен-1,3 молекуласи учун 1 структура қабул қилинса, у ҳолда бутадиен-1,3 даги қўш боғлар ўртасидаги С—С оддий боғнинг узунлиги этандагидек 0,154 нм га тенг бўлиши керак. Шунингдек, С=С боғларнинг узунлиги этилендагидек 0,134 нм га тенг бўлиши керак. Текширишларнинг кўрсатишича, бутадиенда иккита қўш боғ ва иккита оддий боғ бор. Бутадиен-1,3 даги барча боғларнинг узунлиги бир хил бўлиб, 0,148 нм га тенг. Бунинг сабаби мезомер эффект ёки резонанс эффекти билан тушунтирилади. Мезомер эффект туфайли $C_2$—$C_3$ атомлар ўртасида ҳам *р-орбиталлар бир-бирини қоплайди*. Демак, тўрттала углероднинг р-орбираллари бир-бирини қоплаши натижасида ягона π-молекуляр орбитал ҳосил бўлади.

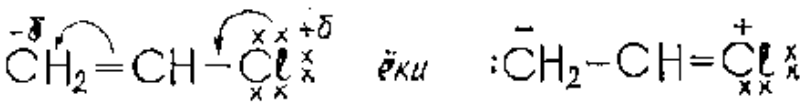
Бошқача айтганда, молекуладаги локаллашган электронлар зичлиги қайтадан бир текис тақсимланиб (делокаллашиб), молекуланинг барча қисмида *электрон зичлиги бир хил бўлади*. π-электронларнинг делокалланиши натижасида молекула барқарор бўлади. Бутадиен-1,3 даги электронларнинг делокалланиши валент боғлар схемасида қуйидагича кўрсатилади:



Бундай делокалланиш натижасида углерод атомлари ядролари бир-биридан баравар узоқликда жойлашади, бошқача айтганда, барча боғларнинг узунлиги бир-бирига тенглашади.

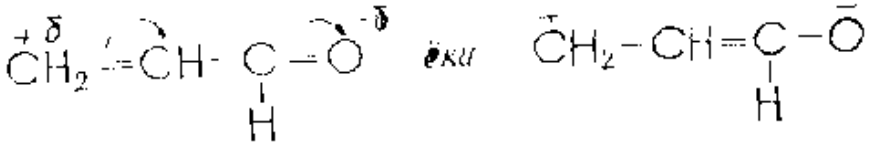
Демак, қўш боғ ва оддий боғлар навбатланиб келадиган ҳолларда π-электронларнинг делокалланиши натижасида мезомерия ёки резонанс ҳодисаси содир бўлади.

Қўш боғдаги углерод атомларидан бири ўзида умумлашмаган *электронлар жуфти бор атом ёки атомлар группаси билан боғланган* бўлса, қуйидаги ҳоллар содир бўлиши мумкин:



а) хлор атоми ўзининг умумлашмаган электронлар жуфтини қўш боғ томон силжитади. Бундай силжиш натижасида молекуланинг бир қисмида «+», иккинчи қисмида эса «—» зарядлар йиғилади. Электронлар жуфтини берган хлор атомининг ковалентлиги (валентлиги) ортади. Бундай эффект мусбат мезомер эффект дейилади ва +М билан белгиланади;

б) атом ёки атомлар группаси қўш боғнинг электрон булутини ўзига тортади. Масалан:

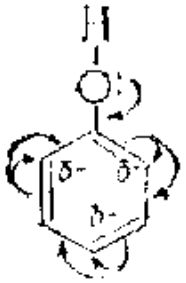


Бундай силжиш натижасида ҳам юқоридаги каби молекуланинг бир қисмида «+», иккинчи қисмида «–» зарядлар пайдо бўлади. Бундай эффект манфий мезомер эффект дейилади ва —М билан белгиланади.

### ЭЛЕКТРОНОДОНОР ВА ЭЛЕКТРОНАКЦЕПТОР ЎРИНБОСАРЛАР

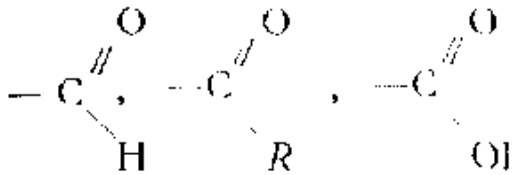
Бензол ҳалқасига ўринбосарлар киритилганда ундаги π-электронлар булути симметрияси бузилади ва электронлар ўринбосар характерига боғлиқ ҳолда маълум томонга силжийди. Ҳалқага — $NR_2$, —NHR, $—NH_2$, —OH, —OR, $—CH_3$ ва бошқа алкиллар; шунингдек J, Br, Cl, F киритилганда улар ўзидаги умумланмаган электронлар жуфтини бензол ҳалқаси томон силжитади. Бу эса бензол ҳалқасидаги электрон булути зичлигини, айниқса, *орто-* ва *пара-* ҳолатдаги электронлар булути зичлигини оширади.

Масалан, фенол молекуласида электронлар зичлиги қуйидагича тақсимланади:

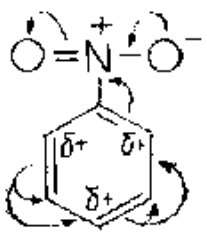


Бундай атом ёки атомлар группаси электронодонор (электрон булутини ўзидан силжитувчи) ўринбосарлар деб юритилади.

Бошқа *группалар, масалан,* $—\overset{+}{N}\begin{matrix}O\\O^-\end{matrix}$, —C≡N, $-SO_3H$;



бензол ҳалқасидаги электронлар булутини ўзига тортади. Натижада, бензол ҳалқасидаги электронлар зичлиги камаяди. Айниқса, *орто-* ва *пара-* ҳолатларда электрон булутининг зичлиги энг кам бўлиб қолади. Масалан, нитробензол молекуласидаги нитрогруппа ҳалқа электронларини ўзига тортиши натижасида *орто-* ва *пара-* ҳолатларда электронлар зичлиги камаяди:



Бундай атомлар группаси электроноакцептор (электрон булутини ўзига тортувчи ўринбосарлар дейилади.

Бензол халқасидаги ориентация қоидасини баён қилиш жараёнида биз электронодонор ва электроноакцептор ўринбосарлар тўғрисида батафсил тўхталиб ўтамиз.

## IV боб. ОРГАНИК БИРИКМАЛАРНИНГ КИСЛОТАЛИ ВА АСОСЛИ ХОССАЛАРИ

Органик бирикмаларнинг кислотали ва асосли хоссаларини билиш муҳим аҳамиятга эга. Чунки бу хоссалар органик бирикмаларнинг кўп сонли физик-химиявий ва биологик хусусиятларини белгилайди. Органик бирикмаларнинг кислотали ва асосли хоссаларини билган ҳолда реакция йўналишини олдиндан айтиш, кислотали ва асосли катализнинг моҳиятини тушуниш, доривор *ҳолларнинг бир-бирига мос келишини аниқлаш, хроматография*да сорбентларни танлаб олиш, экстракция шароитини аниқлаш мумкин. Бироқ органик бирикмаларнинг кислотали ва асосли хоссаларини аниқлашга ноорганик химиядаги каби электролитик диссоциланиш назариясини қўллаб бўлмайди. Органик бирикмаларнинг кислотали ва асослиги ҳақида фикр юритишда икки хил назария — Бренстед назарияси ва Льюис назарияси энг катта аҳамиятга эга.

### БРЕНСТЕД КИСЛОТАЛАРИ ВА АСОСЛАРИ

Органик химияда кислота ва асосларнинг бир неча таърифи бор. Бренстед назариясига кўра бирикмаларнинг кислотали ва асослиги протон $H^+$ нинг кўчиши билан боғланади. Бренстед таърифи бўйича кислоталар асосларга протон бера оладиган нейтрал *молекула ёки ионлардир. Бошқача қилиб айтганда, кислоталар* протонларнинг доноридир.

Одатда кислоталилик асос ҳисобланган сувга нисбатан аниқланади. Кислоталилик миқдорани протоннинг кислотадан асосга кўчиш реакциясининг мувозанат константаси (К) билан баҳолайди:

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$$

*сирка кислота* — *асос* — *ацетат-ион (янги асос)* — *гидроксоний ион. (янги кислота)*

Бу реакциянинг мувозанат константаси

$$K = \frac{[CH_3COO^-] \cdot [H_3O^+]}{[CH_3COOH] \cdot [H_2O]}$$

Сувнинг концентрацияси ўзгармас, $K \cdot [H_2O]$ кўпайтмаси **кислоталик константаси** деб аталади ва $K_a$ каби белгиланади. Шун-

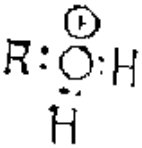
дай қилиб кислоталик константаси $K_a$ қуйидаги тенгдама бўйича топилади:

$$K_a = K \cdot [H_2O] = \frac{[CH_3COO^-] \cdot [H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$$

$K_a$ нинг қиймати қанча катта бўлса, кислота шунчалик кучли бўлади. Сирка кислота учун $K_a = 1{,}75/10^{-5}$. Амалий ишда бундай кичик қийматларни қўллаш ноқулай, шунинг учун ҳам амалда кислоталик константанинг манфий логорифми $-\lg K_a = pK_a$ қўлланилади. Масалан, сирка кислота учун $pK_a = 4{,}75$. Уз-ўзидан тушунарлики, $pK_a$ нинг қиймати қанча кичик бўлса, кислота шунча кучли бўлади.

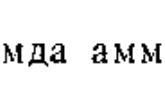
Кислотали марказ (*протон боғланган атом*) нинг табиатига қараб Бренстед кислоталари тўртта асосий турга бўлинади:

**OH-кислоталар.** Уларга карбон кислоталар, спиртлар, фенол-

лар ва оксоний ионлари  киради.

**SH-кислоталар.** Уларга тиоллар, тиофеноллар киради.

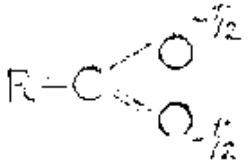
**NH-кислоталар.** Уларга алифатик ва ароматик аминлар, кис-

лота амидлари ва имидлари ҳамда аммоний ион  лари киради.

**CH-кислоталар.** Уларга углеводородлар ва уларнинг ҳосилалари киради.

Карбон кислоталардан ташқари кўпчилик органик бирикмалар анчагина кучсиз кислотали хоссаларга эга ($pK_a > 15$) ва уларни одатдаги индикаторлар ёрдамида аниқлаб бўлмайди.

Кислоталарнинг кучи улар ҳосил қиладиган анионларнинг турғунлиги билан белгиланади. Анион қанчалик турғун бўлса, кислота шунчалик кучли бўлади. Анионнинг турғунлиги, ўз навбатида, манфий зарядниг делокалланиш даражаси билан аниқланади. Органик анионлар ичида энг турғуни карбон кислота

аниони — карбоксилат-ион  дир. Юқорида кўриб

ўтилган мезомер эффект туфайли бу анионда манфий заряд делокаллашган, у иккала кислород атомлари орасида баравар тақсимланган ва иккала углерод- кислород боғининг узунлиги бир хил бўлиб қолган. Шундай қилиб, карбон кислоталар ўзидан протонни ажратиб етарли даражада турғун, энергетик жиҳатдан эса фойдали формага, яъни карбоксилат-ионга айланади. Карбон кислоталарнинг анчагина юқори кислоталиликка эга эканлиги шу билан боғлиқдир.

Умумий ҳолда анион манфий зарядининг **делокалланиш** даражаси бир қатор факторларга: кислотали марказдаги атомнинг табиатига, у билан бирикқан радикал (алифатик ёки ароматик) характери ва эритувчининг таъсирига боғлиқ. Бир хил алифатик ва бир хил ароматик радикаллар сақлаган Бренстед кислоталари анионларининг турғунлиги ва, демак, уларнинг кислоталилиги кислотали марказдаги атомларнинг электроманфийлиги ва қутбланувчанлигига боғлиқ. Даврий системанинг даврларида тартиб номерининг ошиб бориши билан атомнинг электроманфийлиги ҳам ортади. Шунинг учун ҳам OH-кислоталар тегишли NH-кислоталарга нисбатан анчагина кучли, чунки кислород атомининг электроманфийлиги (3,5), азот атоминики (3,0) дан катта. Шунга ўхшаш, углерод атомининг электроманфийлиги кислород ва азот атомлариникига нисбатан кичик бўлгани учун CH-кислоталар ҳамма Бренстед кислоталари ичида энг кучсизидир (7-жадвал).

7-жадвал

**Баъзи бир Бренстед кислоталари учун pKa нинг қиймати**

| Кислоталар турлари | Кислоталар | | pK$_a$ (сувли эритма) |
|---|---|---|---|
| | Номи | формуласи | |
| OH-кислоталар | Чумоли кислота | H—COOH | 3,7 |
| | Сирка кислота | $CH_3$—COOH | 4,7 |
| | Триметилсирка кислота | $(CH_3)_3$ C—COOH | 5,0 |
| | *Монохлорсирка кислота* | Cl—$CH_2$—COOH | 2,8 |
| | Сут кислота | $CH_3$—CHOH—COOH | 3,9 |
| | Ацетосирка кислота | $CH_3$—CO—$CH_2$—COOH | 3,6 |
| | Оксалат кислота | HOOC—COOH | 1,2* |
| | Бензой кислота | $C_6H_5$—COOH | 4,2 |
| | Фенол | $C_6H_5$—OH | 9,9 |
| | *п*-Крезол | $H_3C$—$C_6H_4$—OH | 10,1 |
| | *п*-Нитрофенол | $O_2N$—$C_6H_4$—OH | 7,1 |
| | Сув | H—OH | 15,7 |
| | Метанол | $CH_3$—OH | 16,0 |
| | Этанол | $CH_3$—$CH_2$—OH | 18,0 |
| | *уламчи*-Бутил спирт | $(CH_3)_3$ C—OH | 19,0 |
| | Этиленгликоль | HO—$CH_2$—$CH_2$—OH | 15,1* |
| SH-кислоталар | Сульфид кислота | HSH | 7,0* |
| | Этантиол | $C_2H_5$—SH | 10,5 |
| NH-кислоталар | Аммиак | $H_2NH$ | 33,0 |
| | Ацетамид | $CH_3$—CO-NH—H | 15,1 |
| | Пиррол | $C_4H_4N$—H | 15,0 |
| CH-кислоталар | Метан | $H_3C$—H | 40,0 |
| | Бензол | $C_6H_5$—H | 37,0 |
| | Ацетилен | HC ≡ C—H | 25,0 |
| | Ацетон | $H_3C$—CO—$CH_2$—H | 20,0 |
| | Хлороформ | $Cl_3C$—H | 15,7 |

* Диссоциациянинг биринчи константаси келтирилган.

Шуни ҳам таъкидлашимиз лозимки, тўйинмаган бирикмаларда углерод атомлари гибридланишининг ўзгариши ва электроманфийликнинг кўпайиши билан боғлиқ ҳолда уларда CH-кислоталилик алканларга нисбатан ошади. Чунончи, ацетилен ва унинг бир алмашинган ҳосилаларининг кислоталилиги уларга кучли асос (Na, $NaNH_2$) лар таъсир эттирилганда намоён бўлади.

$$CH_3—C\equiv CH + NaNH_2 \rightarrow CH_3—C^{-}\ C—Na + NH_3$$

*метилацетилен* *натрий амиди* *натрийнинг метилацетилениди*

Даврий системанинг группаларида тартиб номерининг ошиб бориши билан атомларнинг электроманфийлиги камаяди, аммо уларнинг қутбланувчанлиги ортади. Бу эса анионнинг тургунлиги ошишини ва кислоталиликнинг кўпайишини таъминлайди.

А т о м н и н г қ у т б л а н у в ч а н л и г и — электр майдони таъсирида атом ташқи электрон булутининг силжиш даражасидир. Атомдаги электронлар қанчалик кўп бўлиб, улар ядродан қанчалик узоқ жойлашган бўлса, бу атомнинг қутбланувчанлиги шунчалик катта бўлади.

Маълумки, Бренстед кислоталарининг, масалан, спиртлар ROH ва тиолларнинг RSH кучини нисбатан баҳолаш учун улар анионлари $RO^-$ ва $RS^-$ нинг тургунлиги таққосланади. Олтингугуртнинг электроманфийлиги (2,5) кислороднинг (3,5) дан кичик, бироқ олтингугуртнинг қутбланувчанлиги юқори. Шу туфайли олтингугурт атомида манфий заряд кўпроқ даражада делокалланган ва меркаптид-ион $RS^-$ алкоксид-ион $RO^-$ га нисбатан тургунроқ. Бинобарин, тиоллар спиртларга қараганда кўпроқ кислотали хоссага эга. Шунинг учун ҳам тиоллар ишқорларнинг сувли эритмалари, оксидлар ва гидроксидлар билан тиолятлар ёки меркаптидлар ҳосил қилади:

$$C_2H_5SH + NaOH \rightleftharpoons C_2H_5SNa + H_2O$$

*этантиол* *натрий этантиолят*

$$2C_2H_5SH + HgO \rightarrow (C_2H_5S)_2Hg + H_2O$$

*симоб этантиолят*

Худди шу шароитда спиртлар, анчагина кучсиз кислоталар сифатида, фақат ишқорий металлар таъсиридагина алкоголятлар ҳосил қилади:

$$2C_2H_5OH + 2Na \rightarrow 2C_2H_5ONa + H_2\uparrow$$

*этанол* *натрий этилат*

Шундай қилиб, юқорида кўриб чиқилган бир хил радикал сақлаган Бренстед кислоталари кислоталик хоссасининг ортиши бўйича қуйидаги тартибда жойлашади:

CH- кислоталар $<$ NH- кислоталар $<$ OH- кислоталар $<$ SH- кислоталар

**кислоталилик хоссасининг ортиши**

Кислотали марказдаги атом бир хил бўлганда бирикмаларнинг кислотали хоссасига шу марказ билан боғланган радикалнинг тузилиши катта таъсир кўрсатади. Масалан, алифатик кислоталар ва спиртларда уларнинг биринчи гомологидан кейинги гомологларига ўтганда углеводород радикали узунлиги ҳамда унинг тармоқланганлигининг ошиши кислотали хоссанинг камайишига олиб келади:

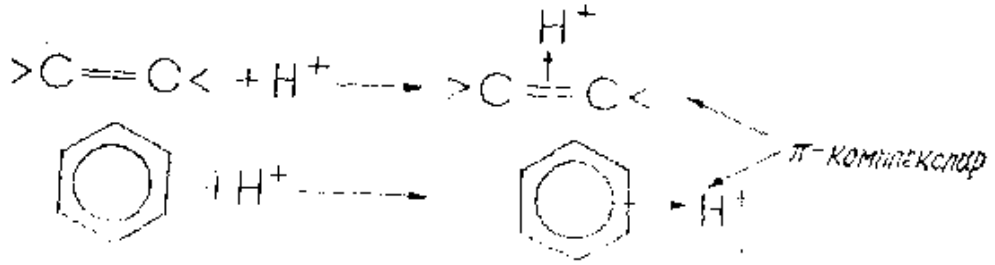
$$CH_3OH > C_2H_5OH > (CH_3)_2CHOH > (CH_3)_3C{-}OH$$
$$HCOOH > CH_3COOH > (CH_3)_3C{-}COOH$$

**кислотали хоссанинг камайиши**

Бренстед таърифи бўйича асослар кислоталардан протон қабул қилоладиган нейтрал молекула ёки ионлардир. Бошқача қилиб айтганда, асослар протонларнинг акцепторидир. Протон билан ковалент боғ ҳосил қилиши учун асос молекуласида ё π- боғнинг электронлари ёки гетероатом (O, N, S, P, галоген ва бошқалар)нинг эркин умумлашмаган электронлар жуфти бўлиши керак.

Бренстед асослари иккита группа: **π- асослар** ва **оний асослар**га бўлинади.

**π-асосларга** алкенлар, алкадиенлар ва аренлар кириб, уларда асосли марказ, яъни протонлар бирикадиган жой π- боғнинг электронлари бўлади. Улар жуда кучсиз асослардир, чунки протон бирикадиган электронлар жуфти эркин эмас. Протон эркин s-орбиталининг қўш боғнинг боғловчи π- МО ёки ўзаро таъсирлашган система томонидан қисман қопланиши жуда қисқа яшовчи π-комплекс деб аталадиган заррачанинг ҳосил бўлишига олиб келади:



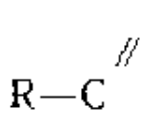

π- комплексларда протон қўш боғлар орқали боғланган углерод атомларидан бирортаси билан ҳам асосий боғ билан боғланмаган.

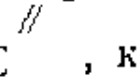
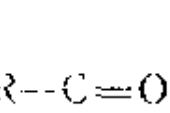
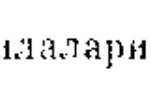
**Оний асослари** протоннинг асосли марказга бирикишидан ҳосил бўладиган ионларнинг номларига кўра қуйидаги турларга бўлинади.

а) **аммоний асослари** (асосли марказ —N—, =N—, ≡N). Бу тур асосларга алифатик ва ароматик қатор бирламчи $RNH_2$, ик-

киламчи $R_2NH$ ва учламчи $R_3N$ аминлар, азометинлар R—CH=NR, нитриллар R—C≡N ва гетероциклик азот сақловчи бирикмалар киради.

б) **оксоний асослари** (асосли марказ –O–, =O). Бу тур асосларга спиртлар R—OH, оддий эфирлар R—O—R, альдегидлар



, кетонлар , карбон кислоталар , уларнинг функционал ҳосилалари  (X=OR, $NH_2$, галогенлар)

ва бошқа кислород сақловчи бирикмалар киради.

в) **сульфоний асослари** (асосли марказ —S—). Бу тур асосларга тиоспиртлар RSH, тиоэфирлар RSR киради.

Кислоталиликни миқдоран характерлашда $pK_a$ қийматидан фойдаланилганидек, асослиликни миқдоран характерлаш учун $pK_{B_H}$ қийматдан фойдаланилади. $pK_{B_H}$ қиймат қанча катта бўлса, асос шунчалик кучли бўлади. Кўпчилик Бренстед асослари — *кучсиз асослардир.*

Бир хил радикал тутган ва асосли марказда битта давр элементлари сақлаган *асосларнинг нисбий кучи шу элементларнинг* электроманфийлигига боғлиқ. Атомнинг электроманфийлиги қанча кўп бўлса, *бирикмаларнинг асослилиги шунча* **кучсиз** бўлади. Чунончи, оксоний асослари аммоний асосларига нисбатан кучсиздир.

Бир хил радикал сақлаган, аммо асосли марказда ҳар хил давр элементлари тутган бирикмаларнинг асослилигини гетероатомнинг қутбланувчанлиги белгилайди. Шунга кўра, сульфоний асослари оксоний асосларига нисбатан кучсиз.

## ЛЬЮИС КИСЛОТАЛАРИ ВА АСОСЛАРИ

*Дж. Льюис* кислота ва асосларнинг атомнинг ташқи электрон қобиқларининг тузилишига асосланган умумий назариясини таклиф этди. *Льюис назарияси бўйича бирикмаларнинг кислотали ва* асосли хоссалари уларнинг боғ ҳосил қилиш учун электронлар *жуфтини қабул қилиш ёки бериш қобилияти билан аниқланади.*

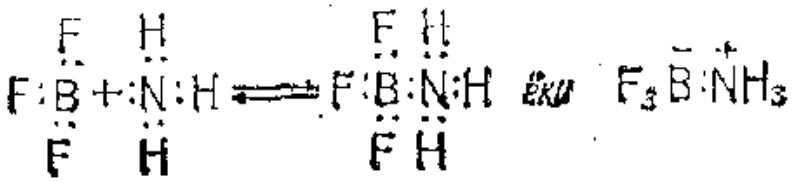
*Льюис* назариясига кўра, асос — ўзида камида битта эркин *электронлар жуфтини тутган ва бу эркин электронлар жуфтини* шеригига бериб ковалент боғ ҳосил қила оладиган атом, молекула ёки аниондир. Кислота эса бўш орбиталга эга бўлган ва электронлар жуфтини қабул қилиб, ковалент боғ ҳосил қила оладиган атом, молекула ёки катиондир. Шундай қилиб, кислота электронлар жуфтининг акцептори, асос эса донори ҳисобланади.

Льюис кислоталарига мисол қилиб даврий системадаги иккинчи ва учинчи группа элементларининг галогенидлари ($BF_3$, $AlCl_3$, $FeCl_3$, $FeBr_3$, $ZnCl_2$ ва бошқалар) ни, металл катионларини, про-

тошни кўрсатиш мумкин. Протон ҳам кислота ҳисобланади, чунки унда электронлар етишмайди.

Льюис асосларига аминлар $R—NH_2$, спиртлар $R—OH$, оддий эфирлар $R—O—R$, тиоллар $R—SH$, тиоэфирлар $R—S—R$, π-боғ ёки ўзаро таъсирлашган π-боглар системасини сақлаган бирикмалар киради. Ҳамма Льюис асослари нуклеофил реагентлар-дир.

Льюис кислотаси билан асосининг ўзаро таъсирланишига мисол қилиб аммиак билан $BF_3$ орасидаги реакцияни кўрсатиш мумкин:



$BF_3$ да борнинг ташқи қаватида фақат олтита электрон мавжуд. У октетни тўлдириш учун яна битта электронлар жуфтини қабул қилади. Бу электронлар жуфтини аммиак беради. Натижада, янги ковалент боғ — донор-акцептор боғ ҳосил бўлади. Шунга кўра $BF_3$ — кислота, аммиак эса асос ҳисобланади.

Шуни ҳам таъкидлашимиз лозимки, Льюис асослари Бренстед асосларига ўхшаш: ҳар иккаласи ҳам электронлар жуфтининг донoридир. Фарқи шундаки, Бренстед асослари бу электронлар жуфтини протон билан боғ ҳосил қилиш учун беради ва, шундай қилиб, Льюис асосларининг айрим бир ҳоли ҳисобланади. Лекин Льюис бўйича кислоталилик янги ва кенг маънони билдиради. Бренстед назарияси бўйича фақат протонли кислоталар қамраб олинса, Льюис назарияси бўйича эркин орбиталга эга бўлган хоҳлаган бирикма кислота ҳисобланади.

Льюис назариясининг муҳим аҳамияти шундаки, хоҳлаган органик бирикмани кислота-асосли комплекс тарзида кўрсатиш мумкин. Масалан, этилйодидни этилкатион $C_2H_5^+$ (Льюис кислотаси) ва йодид-ион $J^-$ (Льюис асоси) дан ташкил топган комплекс сифатида кўрсатиш мумкин. Бинобарин, этилйодиднинг кўпгина реакцияларини йодид-ионнинг бошқа Льюис асослари ($OH^-$, $CN^-$; $OR^-$, $NH_2^-$) га ёки этилкатионнинг бошқа Льюис кислоталари ($Na^+$, $K^+$, $H^+$) га алмашиниши деб классификация қилиш мумкин.

Льюис назариясининг амалда ривожланиши қаттиқ ва юмшоқ кислота ҳамда асослар—ҚЮКА принципининг вужудга келишига олиб келди.

## ҚАТТИҚ ВА ЮМШОҚ КИСЛОТА ҲАМДА АСОСЛАР

Қаттиқ ва юмшоқ кислота ҳамда асослар назариясига кўра Льюис кислоталари ва асослари қаттиқ ҳамда юмшоқ кислота ва асосларга бўлинади (8-жадвал).

Қаттиқ асослар — юқори электроманфийли, қутбланувчанлиги кам, қийин оксидланадиган донор заррачалардир. «Қаттиқ асос-

8-жадвал

**Қаттиқ ва юмшоқ кислота ҳамда асослар**

| Асослар | | Кислоталар | |
|---|---|---|---|
| қаттиқ | юмшоқ | қаттиқ | юмшоқ |
| $H_2O$, $HO^-$, ROH<br>$RO^-$, $NH_3$, $NH_2^-$<br>ROR, $RCOO^-$<br>$RNH_2$, RNH$^-$<br>$Cl^-$, $F^-$ | RSR, RSH, $RS^-$<br>$I^-$, J<br>$R_2C{=}CR_2$<br> | $H^+$ $Na^+$ $K^+$<br>$Mg^{2+}$, $Ca^{2+}$,<br>$Mn^{2+}$, $Al^{3+}$,<br>$MCl_5$ $RC^+{=}O$ | $Ag^+$,<br>$Cu^+$, $Hg^{2+}$<br>$J_2$<br> |
| Ўртамиёналар | | | |
| $Br^-$, $C_6H_5NH_2$ |  | $Cu^{2+}$, $Fe^{2+}$, $Zn^{2+}$,<br>$R_3C^+$, $C_6H_5^+$ | |

лар» термини бундай бирикмалар ўз электронларини мустаҳкам ушлаб туришини, яъни уларнинг электронлари атом ядросига яқин жойлашганлигини таъкидлайди. Қаттиқ асосларда донор атомлар сифатида кислород, азот, фтор, хлор бўлиши мумкин.

Юмшоқ асослар — электроманфийлиги кам, қутбланувчанлиги юқори, осон оксидланадиган донор заррачалардир. Улар ўз валент электронларини бўш ушлаб туради, чунки уларнинг электронлари атом ядросидан узоқлашган. Бу ерда электронлар донори сифатида углерод, олтингугурт ва йод атомлари бўлади.

Қаттиқ кислоталар — акцептор атомларнинг ўлчами кичик ва, бинобарин, мусбат заряди юқори, электроманфийлиги катта ва қутбланувчанлиги кам бўлган Льюис кислоталаридир.

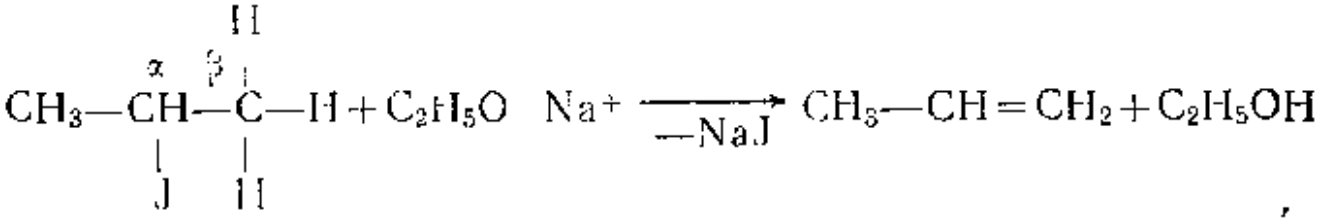
Юмшоқ кислоталар — мусбат заряди кам, электроманфийлиги катта бўлмаган ва қутбланувчанлиги юқори катта ўлчамли акцептор атомлар тутган Льюис кислоталаридир.

«Қаттиқ» ва юмшоқ» кислоталар ва асослар тушунчаси кучли ва кучсиз кислоталар ва асослар тушунчаси билан тенг қийматли эмас. Бу кислота ва асосларнинг иккита бир-бирига боглиқ бўлмаган характеристикасидир.

Қаттиқ ва юмшоқ кислота ҳамда асослар — ҚЮҚА принципининг моҳияти шундаки, қаттиқ кислоталар асосан қаттиқ асослар, юмшоқ кислоталар эса юмшоқ асослар билан реакцияга киришади. Бу ҳолда реакция тезлиги каттароқ бўлиб, турғунроқ бирикмалар ҳосил бўлади, чунки энергиялари яқин бўлган орбиталлар орасидаги ўзаро таъсирланиш, ҳар хил энергияли орбиталларнинг таъсирланишига қараганда самаралироқдир.

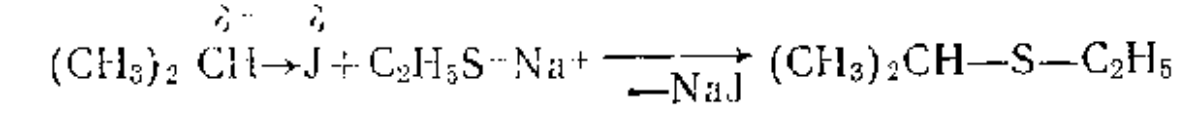
ҚЮҚА принципини қуйидаги мисол билан изоҳлаш мумкин. Изопропилйодидга натрий этилати таъсир эттирилганда қаттиқ асос бўлган этоксид иони — $C_2H_5O^-$ асосан β-ҳолатда жойлашган

протон-қаттиқ кислота билан ўзаро таъсирлашади. Демак, асосан *а ж р а л и ш реакцияси содир бўлади:*



*изопропилйодид* *натрий этилати* *пропен*

Агар изопропилйодидга натрий этилмеркаптидини таъсир эттирсак, юмшоқ асос бўлган этилмеркаптид иони $C_2H_5S^-$ асосан юмшоқ кислота ҳисобланадиган углероднинг тетраэдрик атомига таъсир этади. Натижада реакция асосан йодид-ионнинг а л м а ш и н и ш и билан боради:



*изопропилйодид* *натрий этилмеркаптиди* *изопропилэтилсульфид*

ҚЮКЛ принципи органик бирикмаларнинг турлича ўзаро таъсирлашишида умумназарий асос сифатида фойдалидир.

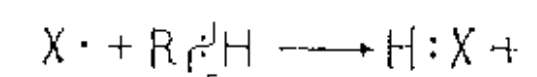
## ЭЛЕКТРОН НУҚТАИ НАЗАРДАН ХИМИЯВИЙ РЕАКЦИЯЛАР ВА РЕАГЕНТЛАРНИНГ ТУРЛАРИ

Химиявий реакциялар бир неча усуллар билан классификация қилинади.

1. Субстратда боғларнинг узилиш характери ва реагентнинг табиатига қараб ҳамма химиявий реакциялар р а д и к а л, и о н ва с и н х р о н (мувофиқланган) реакцияларга бўлинади. Субстратдаги боғларнинг ўзгариш характери деганда молекула реакцион марказидаги, яъни у ёки бу ўзгариш содир бўлаётган атомдаги ўзгариш тушунилади. Реакцион марказга ҳужум қилаётган реагентлар уч турли — р а д и к а л, э л е к т р о ф и л ва н у к л е о ф и л бўлиши мумкин.

Электрон назария бўйича химиявий реакция механизми деганда ковалент боғнинг мумкин бўлган узилиш усуллари тушунилади. Ковалент боғ икки усул билан узилиши мумкинлигидан бу тип реакциялар икки хил — г о м о л и т и к ва г е т е р о л и т и к механизмда боради.

Гомолитик (ёки радикал) механизмда реакция дастлабки моддалар молекулаларидаги электронлар жуфтининг узилиши билан боради:

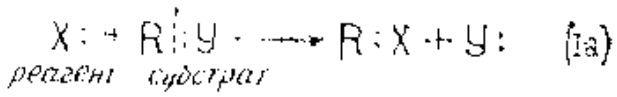


*реагент* *субстрат*

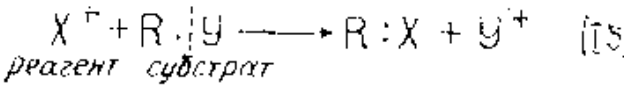
Бу реакцияда янги боғ ҳосил бўлишида реагент ва субстратнинг ҳар иккаласидан биттадан электрон қатнашади. Бунда X атом ёки эркин радикал бўлади (116-бетга қ.).

Радикал реакциялар (белгиси R) ёруғлик, юқори температура, эркин радикаллар таъсирида тезлашади, улар қутбланмаган эритувчиларда ёки газ фазада боради ва, кўпинча, занжир реакциялар бўлади.

Гетеролитик (ёки ионли) механизмда реакцияга киришувчи молекуладаги электронлар жуфти бузилмасдан реакция маҳсулоти молекуласига ўтади, яъни реакциягача бўлган дастлабки молекуладаги электронлар жуфти ҳисобига янги ковалент боғ ҳосил бўлади. Ионлар мусбат ва манфий бўлиши туфайли гетеролитик реакциялар қуйидагича икки хил бориши мумкин:



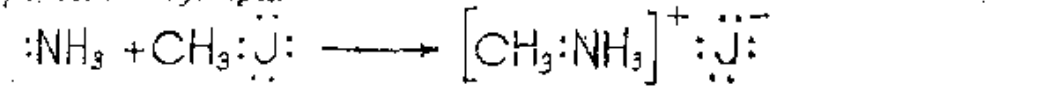
(1а)

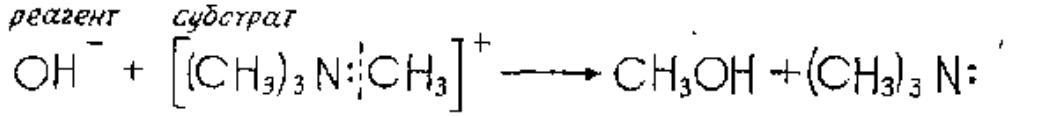


(1б)

1*а* ҳолатда реагент X молекула ёки анион бўлишидан қатъи назар ўз электрон жуфти ёрдамида углерод атоми билан бирикади. Бунда Y (анион ёки нейтрал молекулага айланишидан қатъи назар) ўз электрон жуфти билан ажралиб чиқади, масалан:

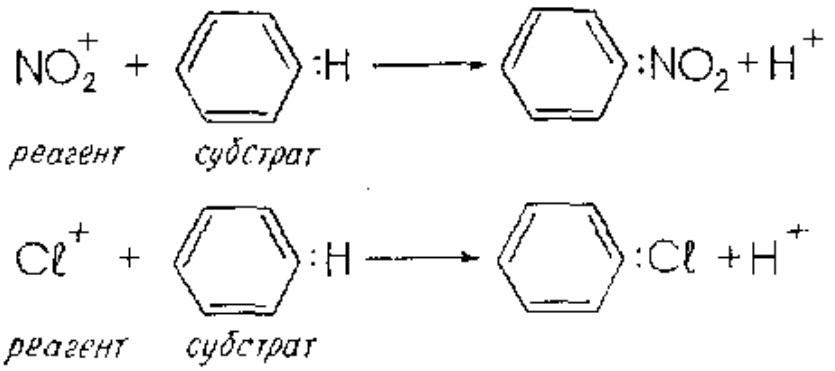



Бу реакцияларда реагент янги боғ ҳосил қилиш учун электронлар жуфтини беради. Бундай реагент нуклеофил реагент, реакция эса нуклеофил реакция (белгиси N) дейилади. Демак, юқоридаги реакциялар нуклеофил реакциялардир. Нуклеофил реагентлар эркин электронлар жуфтлари бор ион ёки молекула бўлиши мумкин: $OH^-$, $Cl^-$, $CH_3COO^-$, $C_2H_5O^-$, $NH_2$, $NR_3$, $C_2H_5OH$, $H_2O$ ва ҳоказо.

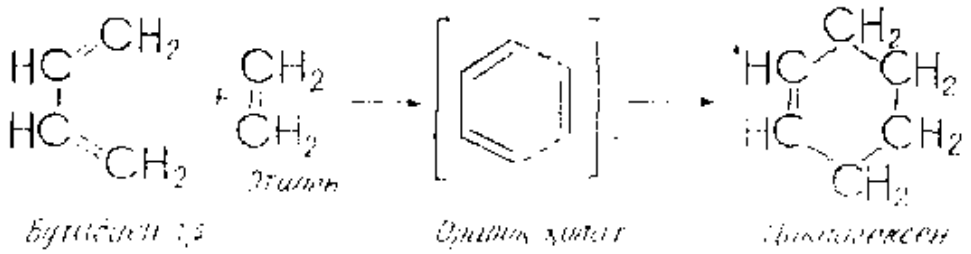
1*б* ҳолатда реакция маҳсулоти молекуласидаги янги боғ субстратдаги электронлар жуфти ҳисобига ҳосил бўлади, бунда реагент катион ёки нейтрал молекула бўлишидан қатъи назар янги боғ ҳосил қилиш учун электрон бермасдан бирикади. Бунга бензолнинг нитролашишини ёки хлорланишини мисол қилиб келтириш мумкин:




Бу реакцияларда янги бог ҳосил қилиш учун реагент электронлар жуфтини бермайди. Бундай реагент электрофил реагент, реакция эса электрофил реакция (белгиси E) дейилади. Металл катионлари, $H^+$, $BF_3$, $AlCl_3$, қўш боғли мусбат зарядга эга бўлган углерод атоми $\overset{\delta+}{=}C=\overset{\delta-}{O}$ ҳамда тез қутбланувчи молекулалар ($J_2$, $Br_2$ ва ҳоказо) электрофил реагентлар жумласига киради.

Гетеролитик (ионли) реакциялар аксарият ёруғлик ва эркин радикаллар таъсирида тезланмайди, аммо кислоталар ва асослар катализаторлигида тезланади. Бу реакциялар эритмаларда боради, эритувчиларнинг қутбланганлиги реакция тезлигига катта таъсир кўрсатади. Ионли реакциялар қаттиқ катализаторларнинг қутбланган юзасида ҳам боради. Гетеролитик реакцияларда оралиқ заррачалари сифатида, кўпинча карбкатион $R_3C^+$ лар ва карбанион $R_3C^-$ лар иштирок этади.

Синхрон ёки мувофиқлашган реакцияларда, радикал ва ион реакциялардан фарқли равишда, собиқ боғларнинг узилиши ва янги боғларнинг ҳосил бўлиши бир вақтнинг ўзида радикал ёки ионларнинг иштирокисиз содир бўлади. Бундай реакцияларга мисол қилиб диен синтези реакциясини келтириш мумкин:




Бу тур реакциялар нурлатилганда ёки қиздирилганда содир бўлади ва улар учун реагент ва субстрат тушунчалари ўз мазмунини йўқотади.

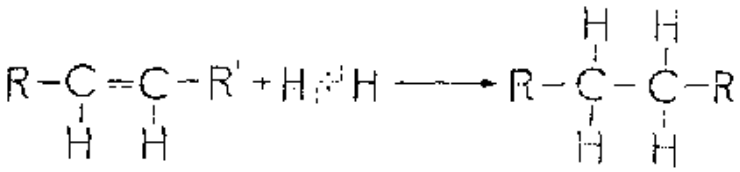
2. Химиявий реакциялар реакцияга киришувчи ва реакция натижасида ҳосил бўлган моддалар табиатига кўра ўрин олиш (белгиси S), бирикиш (белгиси A) ва ажралиш (белгиси E), қайта гуруҳланиш ҳамда оксидланиш-қайтарилиш реакцияларига

бўлинади. Ажралиш реакциялари яна элиминация реакциялари деб ҳам аталади.

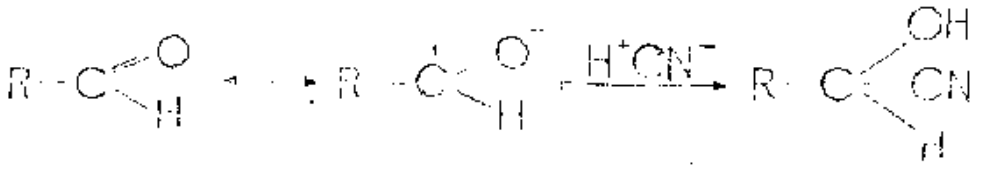
Ўрин олиш, бириктириш, ажралиш реакциялари юқорида кўриб чиқилган реакция механизмлари (радикал, электрофил, нуклеофил) бўйича боради. Масалан, **ўрин олиш** реакциялари R—X боғнинг узилиш характерига қараб нуклеофил ўрин олиш ($S_N$), электрофил ўрин олиш ($S_E$) ёки радикал ўрин олиш ($S_R$) реакцияларига бўлинади (латинча «substitutio»—ўрин олиш).

Тўйинган углеводородлар учун радикал ўрин олиш ($S_R$), ароматик углеводородлар учун — электрофил ўрин олиш ($S_E$), спиртлар ва галогенли ҳосилалар учун эса нуклеофил ўрин олиш ($S_N$) реакциялари характерлидир.

**Бирикиш** реакцияларида тўйинмаган молекуладаги π-боғ узилиб, молекулага иккита атом ёки атомлар группаси бирикади. Тўйинмаган молекуладаги боғнинг узилиши гомолитик ёки гетеролитик механизм бўйича боради, бошқача айтганда, бирикиш реакцияси ё радикал (белгиси $A_R$), ёки ионли характерга (белгиси $A_E$ ёки $A_N$) эга бўлиши мумкин. Масалан, водороднинг тўйинмаган углеводородлардаги қўш боғга бирикиши (палладий катализаторлигида) радикал типи ($A_R$) бўйича боради:

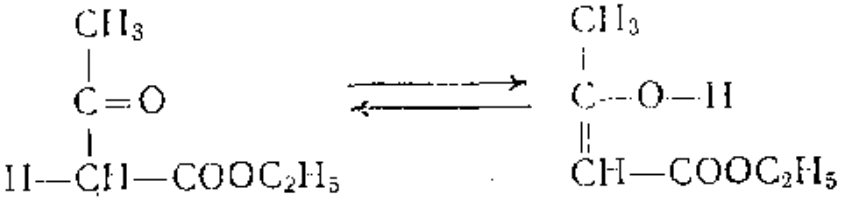


Цианид кислотанинг альдегидларга бирикиши нуклеофил бирикиш ($A_N$) га мисол бўла олади:



**Ажралиш** (элиминация) реакциялари бирикиш реакцияларининг акси бўлиб, кўпинча, гетеролитик реакция сифатида боради.

**Қайта гуруҳланиш реакциялари.** Қайта гуруҳланиш жараёнида баъзи атом ёки атомлар группаси молекуланинг бир қисмидан бошқа қисмига кўчиб (миграция) ўтади. Кето-енол таутомерия процесси бундай қайта гуруҳланишга мисол бўлади. Ацетосирка эфир молекуласидаги протоннинг кислород ва углерод атомлари орасидаги миграцияси бунга мисол бўла олади:



**Оксидланиш-қайтарилиш** реакцияларида реакцион марказ ҳисобланган углерод атомининг оксидланиш даражаси ўзгаради ва бу процесда ҳамавақт икки турдаги модда: оксидловчи (электрон қабул қилувчи бирикма) ва қайтарувчи (электрон берувчи бирикма) иштирок этади.

3. *Химиявий реакциялар яна* ***мономолекуляр*** *ва* ***бимолекуляр*** реакцияларга тафовут қилинади. Мономолекўляр процесларда реакция жараёнида битта, бимолекуляр реакцияларда эса иккита заррачалар иштирок этади.

Органик бирикмаларни баён этиш жараёнида энг кўп ўрганилган баъзи бир реакцияларнинг механизми тўғрисида тўхталиб ўтамиз.

БИРИНЧИ ҚИСМ

# Углеводородлар ва уларнинг функционал ҳосилалари

## V боб. УГЛЕВОДОРОДЛАР

Таркиби углерод ва водороддан ташкил топган моддалар углеводородлар деб аталади. Углеводородлар углерод атомларининг ҳосил қилган скелетларига қараб уч турга бўлинади:

1. Алифатик углеводородлар.
2. Алициклик углеводородлар.
3. Ароматик углеводородлар.

Углеводородлар барча бошқа органик бирикмалар синфининг асосини ташкил этади. Улар молекуласидаги бир ёки бир неча водород атомларини ҳар хил атомлар ёки атомлар группаси билан алмаштириб галогенли ҳосилалар, спиртлар, альдегидлар, кислоталар, аминлар каби органик бирикмалар синфини ҳосил қилиши мумкин.

### АЛИФАТИК УГЛЕВОДОРОДЛАР

Молекулаларидаги углерод атомларининг водород атомларига нисбати ва химиявий хоссаларига, жумладан, бириктириш реакциясига мойиллигига қараб алифатик углеводородлар қуйидаги группаларга бўлинади:

1. **Тўйинган углеводородлар.** Молекулаларидаги углерод атомлари ўзаро оддий боғлар билан боғланган бўлиб, бириктириш реакцияларига киришмайди.

2. **Тўйинмаган углеводородлар.** Молекулаларидаги углерод атомлари ўзаро қўш боғ ёки уч боғ билан боғланган бўлиб, бириктириш реакцияларига осон киришади.

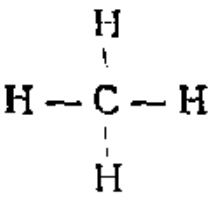
### ТЎЙИНГАН УГЛЕВОДОРОДЛАР. АЛКАНЛАР ЁКИ ПАРАФИНЛАР

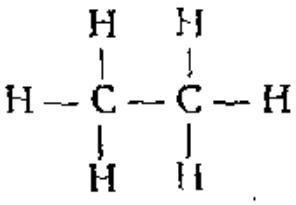
Молекуласидаги углерод атомлари фақат оддий боғлар билан боғланиб, қолган валентликлари билан водород атомларини бириктирган углеводородлар тўйинган углеводородлар дейилади. Улар қуйидагича умумий формула билан ифодаланади: $C_nH_{2n+2}$. Тўйинган углеводородларнинг парафинлар (латинча parum affinis—активмас) деб аталишига сабаб шуки, улар одатдаги шароитда бошқа моддалар билан (кучли кислота ва ишқорлар билан ҳам) химиявий реакцияга киришмайди.

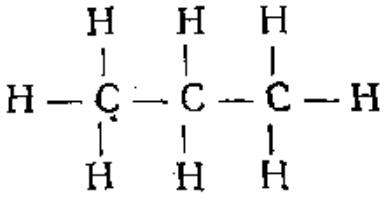
Тўйинган углеводородларнинг биринчи вакили метан ($CH_4$)

бўлиб, кейинги вакиллари этан ($C_2H_6$), пропан ($C_3H_8$), бутан ($C_4H_{10}$), пентан ($C_5H_{12}$), гексан ($C_6H_{14}$), гептан ($C_7H_{16}$), октан ($C_8H_{18}$), нонан ($C_9H_{20}$), декан ($C_{10}H_{22}$) деб юритилади. Бу қатор углеводородларнинг ҳар бири ўзидан олдинги ва кейинги аъзодан $—CH_2$ группа билан фарқ қилади. Химиявий хоссалари жиҳатидан ўхшаш бўлиб, молекулаларининг таркиби жиҳатидан бир-биридан бир ёки бир неча $—CH_2$ группа билан фарқланувчи бирикмалар қатори *гомологик қатор* дейилади. Гомологик қатордаги моддалар эса *гомологлар* деб аталади.

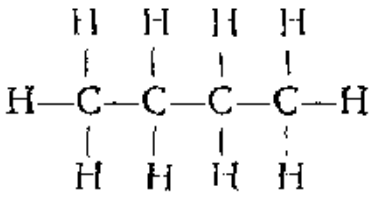
***Тўйинган углеводородларнинг изомерияси.*** Тўйинган углеводородлар учун *углерод скелетининг* изомерияси характерлидир. *Метан, этан, пропаннинг изомери йўқ, чунки метандаги тўртта водороднинг хоҳлаган бирини* $—CH_3$ *га алмаштирсак этан, этандаги водородлардан бирини* $—CH_3$ *га алмаштирсак пропан ҳосил бўлади.*



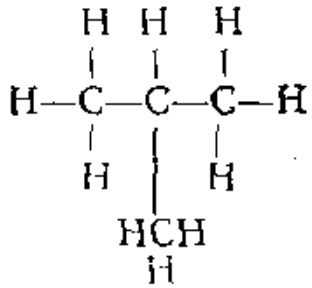




Пропан молекуласида ҳамма водород атомлари бир хил ҳолатда эмас. Четдаги углерод атомлари билан бириккан олтита водороднинг ҳаммаси бир хил ҳолатни, ўртадаги углерод билан боғланган иккита водород атоми эса бутунлай бошқача ҳолатни эгаллайди. Ҳар хил ҳолатдаги водородлардан бирини метил группа билан алмашиниши натижасида бутаннинг қуйидаги икки изомери келиб чиқади:



*н- бутан*



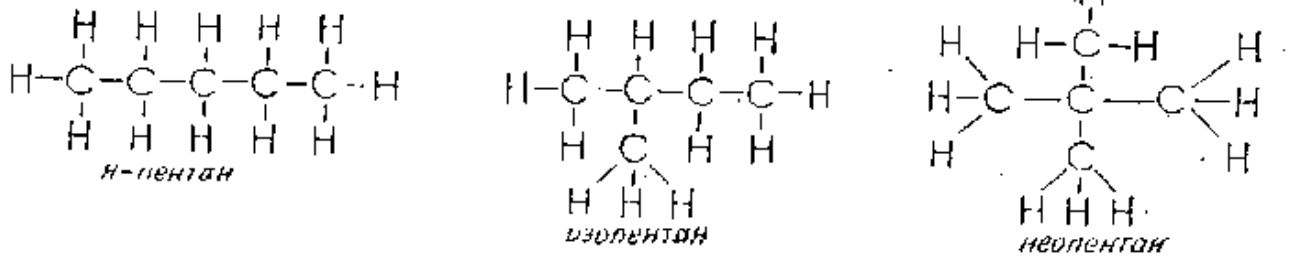
*изобутан*

Энди *н-* бутан ва изобутандан пентан изомерларини келтириб чиқарамиз. *н-*Бутаннинг четки углерод атомлари билан боғланган водородлар *бир хил ҳолатда бўлганлиги учун уларнинг бирортаси метил группага алмаштирилса, биттагина изомер н-пентан ҳосил бўлади.*

*н-* Бутаннинг ўртадаги икки углероди билан боғланган водородларнинг бирортаси метил группага алмаштирилса, иккинчи изомер - изопентан ҳосил бўлади.

Изобутан молекуласидаги учта метил группанинг тўққизта водород атомлари бир хил ҳолатни эгаллайди. Бу водородларнинг

қайси бирини метил группа билан алмаштирмайлик фақат изопентанни ҳосил қиламиз. Изобутан молекуласидаги марказий углерод атоми билан боғланган водородни метил группа билан алмаштирсак, аввалги икки изомердан фарқланадиган учинчи изомерни — неопентанни оламиз.

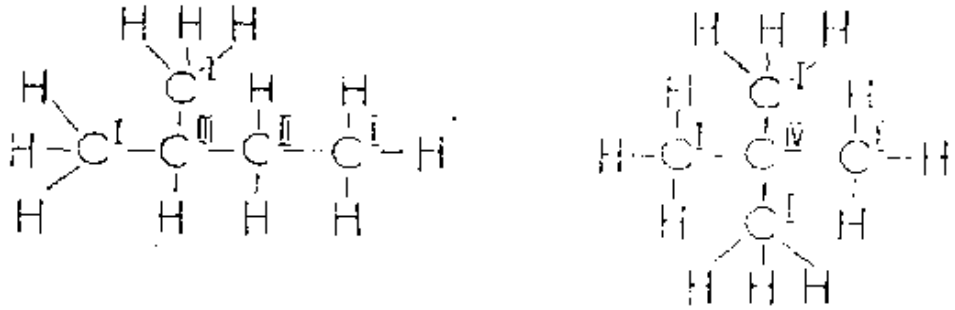



Демак, пентаннинг учта изомери мавжуд экан.

Тармоқланмаган тўғри занжирли бирикмалар **нормал бирикмалар** дейилади ва *н-* ҳарфи билан белгиланади. Тармоқланган занжирли бирикмалар эса изомерлар деб аталади.

Тўйинган углеводородларда углерод атомлари сонининг ортиб бориши билан шу углеводородлар изомерларининг сони ҳам ортиб боради. Масалан, гексаннинг 5 та, гептаннинг 9 та, октаннинг 18 та, нонаннинг 35 та изомери бор.

**Углерод атомининг турлари.** Органик бирикмалар молекуласидаги, жумладан алканлар молекуласидаги ҳар бир углерод атоми ўзи билан бевосита боғланган бошқа углерод атомларининг сонига қараб бирламчи ($C^{I}$), иккиламчи ($C^{II}$), учламчи ($C^{III}$) ва тўртламчи ($C^{IV}$) углерод атомларига бўлинади. Агар углерод атоми ўзидан бошқа фақат битта углерод атоми билан боғланган бўлса бирламчи, иккита углерод атоми билан боғланган бўлса иккиламчи, учта углерод атоми билан боғланган бўлса учламчи ва, ниҳоят, тўртта углерод атоми билан боғланган бўлса тўртламчи углерод атоми дейилади. Масалан:



Тўйинган углеводородлар молекуласидан битта водород атоми чиқариб юборилганда углеводородлар радикали ҳосил бўлади ва $C_nH_{2n+1}$ умумий формула билан ифодаланади. Уларнинг номи тегишли углеводород номидаги ан қўшимчасини ил қўшимчасига алмаштириш билан ҳосил қилинади (9-жадвал).

Бўш валентлик қайси бир углерод атомида туришига қараб

9-жадвал

**Ёғ қатори тўйинган углеводородларнинг бир валентли радикаллари**

| Соддалаштирилган структура формуласи | Номи | |
|---|---|---|
| | рационал номенклатура бўйича | ўринбосарли номенклатура бўйича |
| $CH_3-$ | метил | метил |
| $CH_3-CH_2-$ | этил | этил |
| $CH_3-CH_2-CH_2-$ | пропил | пропил |
| $CH_3-\underset{\displaystyle |}{CH}-CH_3$ | *иккиламчи*-пропил (изопропил) | *иккиламчи*-пропил (изопропил) |
| $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-$ | бутил | бутил |
| $CH_3-\underset{\displaystyle |}{CH}-CH_2-CH_3$ | *иккиламчи*-бутил | *иккиламчи*-бутил |
| $CH_3-\underset{\displaystyle |}{CH}-CH_2-$ | изобутил | изобутил |
| $CH_3-\underset{\displaystyle \begin{array}{c} \vert \\ CH_3 \end{array}}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}}-$ | *учламчи*-бутил | *учламчи*-бутил |
| $H_3C\diagdown\!\!\diagup CH-CH_2-CH_2-$ (изоамил) | изоамил | изопентил |
| $(CH_3)_3C-CH_2-$ | — | неопентил |

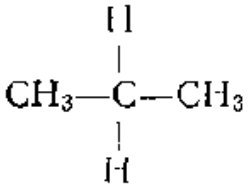
бирламчи, иккиламчи ва учламчи радикаллар бўлади. Бир валентли углеводород радикаллари умумий ҳолда *алкиллар* деб аталади ва қисқача Alk ёки R билан белгиланади.

**Тўйинган углеводородларнинг номенклатураси.** Тўйинган углеводородларнинг биринчи тўртта вакилини метан, этан, пропан, бутан деб номлашган. $C_5H_{12}$ дан бошлаб углеводородлар номи, ушбу бирикмадаги углерод атоми сонига мос келувчи грекча (баъзан латинча) рақамлар номи билан аталади. Масалан, бешта углерод атомига эга бўлган углеводород — пентан (грекча «пента» — беш); олтита углерод атомига эга бўлган углеводород — гексан (грекча «гекса» — олти); еттита углерод атомига эга бўлган углеводород эса гептан (грекча «гепта» — етти) деб аталади.

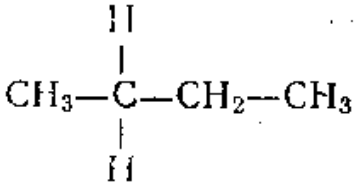
Рационал номенклатура. Бу номенклатурага асосан барча тўйинган углеводородлар метаннинг ҳосилалари, яъни улар метаннинг бир ёки бир неча водород атомлари углеводород радикалларига алмашинишидан ҳосил бўлган моддалар деб қаралади.

Углеводород молекуласидаги энг кўп углерод атомлари билан боғланган углерод атоми метаннинг углероди ҳисобланади. Углеводородни номлаш учун шу метан углероди билан бевосита боғ-

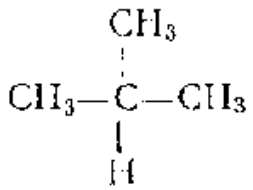
ланган барча углеводород радикалларининг номи оддийдан мураккабга қараб, охирига «метан» сўзи қўшиб аталади. Агар молекулада бир неча бир хил углеводород радикаллари бўлса, уларнинг номларидан олдин тегишли грек сонлари: ди (икки), три (уч), тетра (тўрт) қўйилади.
Масалан:



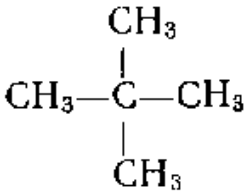
*диметилметан*



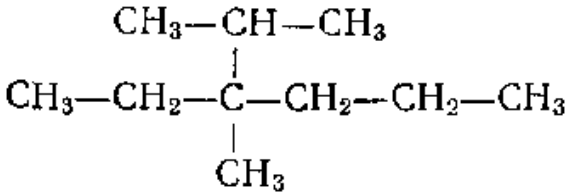
*метилэтилметан*



*триметилметан*



*тетраметилметан*



*метилэтилпропилизопропилметан*

Углеводородларнинг гомологик қаторида углерод атомлари сони ортиши билан изомерлар сонининг ортиши уларни рационал номенклатура — РН билан аташни мураккаблаштиради. Баъзида бир модда турлича номга эга бўлиб қолади. Шунинг учун ҳам ҳозирги вақтда алканларни аташда кўпинча ИЮПАК қоидалари томонидан қабул қилинган халқаро ўринбосарли номенклатура қўлланилади.

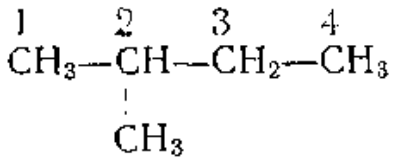
*Халқаро ўринбосарли номенклатура.* Халқаро ўринбосарли номенклатура бўйича изотузилишли углеводородлар углерод занжиридаги водород атомлари соддароқ оддий углеводород радикалларига алмашинган нормал углеводородлар ҳосилалари деб қаралади. Агар углеводород тармоқланган занжирдан иборат бўлса, у ҳолда уларни номлаш учун қуйидаги қоидаларга риоя қилинади:

1. Энг узун углерод занжири топилади.

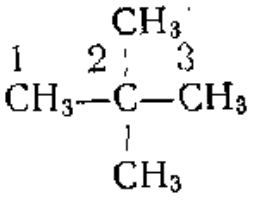
2. Бу углерод занжири ён занжир (энг узун углерод занжирига кирмаган радикаллар *ён занжир деб юритилади)* яқин турган томондан номерланади. Агар турли углеводород радикаллари занжирнинг икки учидан баравар узоқликда турган бўлса, номерлаш углерод атоми сони кам бўлган радикал томонидан бошланади.

Радикал бириккан углерод атомининг номери кўрсатилиб, кейин унга бириккан радикал ва сўнгра энг узун занжирнинг номи айтилади.

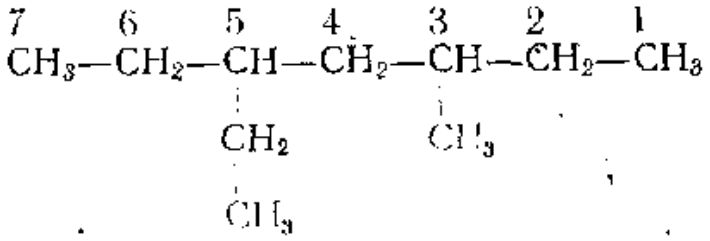
Масалан:



*2-метилбутан*



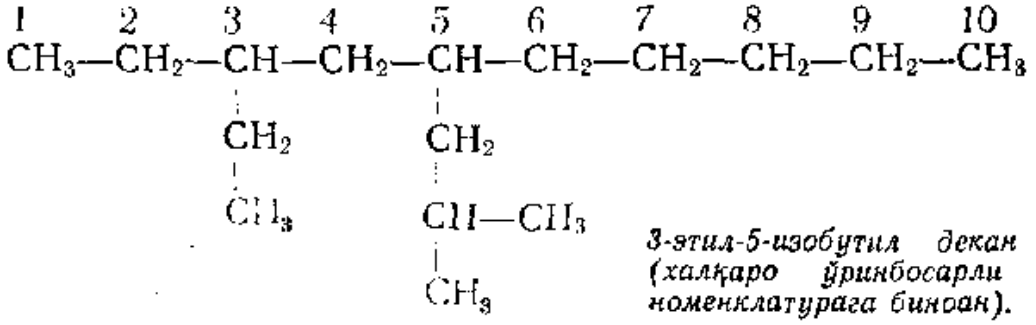
*2,2-диметилпропан*



*3-метил-5-этилгептан*

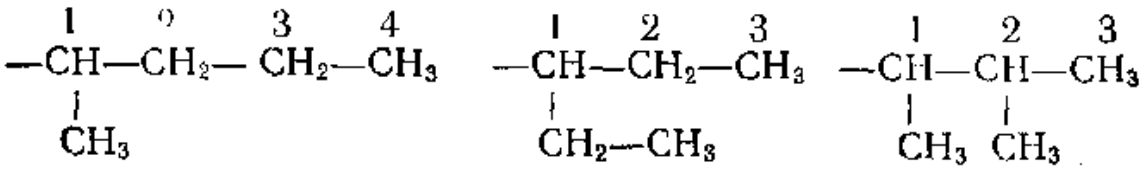
Агарда углерод занжирида бир қанча тармоқланиш бўлса, у ҳолда ҳар бир радикалнинг ўрни ўзига мувофиқ тарзда рақам билан кўрсатилади ва ҳар бир радикал номи айрим-айрим аталади. Агар узун занжирдаги бир углерод атомида иккита бир хил радикаллар бўлса, шу радикалларнинг ўрни иккита бир хил рақам билан кўрсатилади ва радикал номи олдига ди- қўшимчаси қўшилади.

Агар асосий занжир танлаб олингандан кейин қолган ён занжирлар ҳам шохланган бўлса, бундай бирикмаларни аташда шу радикаллар учун қабул қилинган номлар (изопропил, *иккиламчи*-бутил, изобутил, *учламчи*-бутил, изоамил) дан фойдаланилади (9-жадвал). Масалан:



*3-этил-5-изобутил декан (халқаро ўринбосарли номенклатурага биноан).*

Борди-ю, ён занжир яна ҳам тармоқланган бўлса, унинг углерод атомлари асосий занжирдан бошлаб номерланади. Бунда асосий занжир билан бевосита боғланган углерод атомига биринчи номер қўйилиб, кейингиларига эса иккинчи, учинчи ва бошқа номерлар қўйилади. Масалан, $C_5H_{11}$— нинг изомер радикаллари қуйидагича номерланади ва аталади:

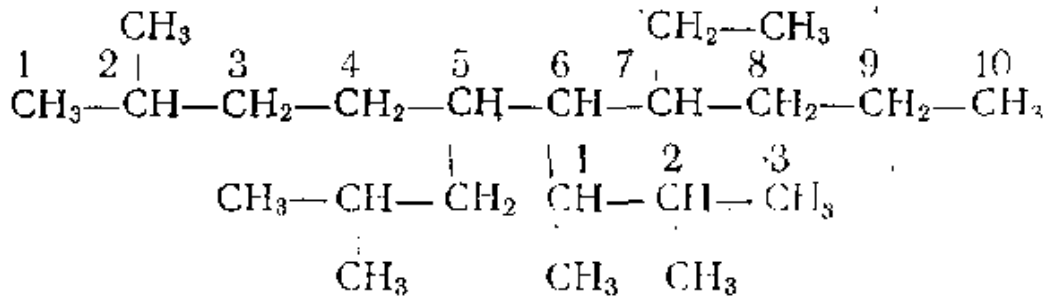


*1-метилбутил*

*1-этилпропил*

*1,2-диметилпропил*

Мураккаб углеводородни номлашда бундай радикалларнинг номи қавс ичига олиниб, қавс олдига шу радикалнинг асосий занжирдаги ҳолатини кўрсатувчи рақам қўйилади. Масалан:



*2-метил-7-этил-5-изобутил-6 (1,2-диметилпропил) декан*

### Табиатда учраши ва олиниши

Алканлар табиатда газсимон, суюқ ва қаттиқ моддалар ҳолида кенг тарқалган. Уларнинг қуйи вакиллари ер қобиғидан чиқадиган **табиий газларнинг** *асосий* **таркибий** қисмини ташкил қилади. **Нефть** ҳам тўйинган углеводородлар аралашмасининг асосий табиий манбаи ҳисобланади. **Тоғ муми** ёки **озокерит** — углеводородларнинг қаттиқ табиий аралашмасидир.

Алканларнинг баъзи бир вакиллари ўсимликларда ҳам учрайди. Австралияда ўсадиган «нефтли ёнғоқ» ўсимлиги таркибида кўп миқдорда тўйинган углеводородлар топилган.

Индивидуал углеводородларни табиий манбалардан, жумладан, нефть ва унинг крекинг маҳсулотларидан соф ҳолда ажратиб олиш кўп меҳнат талаб қиладиган қийин ишдир. Шунинг учун уларни олишнинг кўпгина синтетик усуллари ишлаб чиқилган. Қуйида шу усулларнинг баъзилари билан танишамиз.

1. **Тўйинган углеводородларни тўйинмаган углеводородлардан катализаторлар иштирокида гидрогенлаш усули билан олиш.**

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

$$CH_2=CH_2+H_2\rightarrow CH_3—CH_3$$

Аввал гидрогенлаш реакциясида катализатор сифатида Фокин катализатори (Pt, Pd) дан фойдаланилар эди.

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

Гидрогенлаш реакциясини олиб боришда энг актив катализатор бу — никель билан алюминий қотишмасига ўювчи натрий билан ишлов бериб тайёрланган Рений катализаторидир. Бу усул иқтисод жиҳатидан арзон, гидрогенлаш уй температурасида олиб борилади, шунинг учун ҳам ҳозирги вақтда кенг қўлланилмоқда.

2. **Галогенҳосилаларни қайтариш усули билан тўйинган углеводородларни олиш.** Бу усулда галогенҳосилалар ё катализатор иштирокида водород билан, ёки водород йодид кислота билан қайтарилади.

$$C_2H_5J+H_2\rightarrow C_2H_6+HJ$$

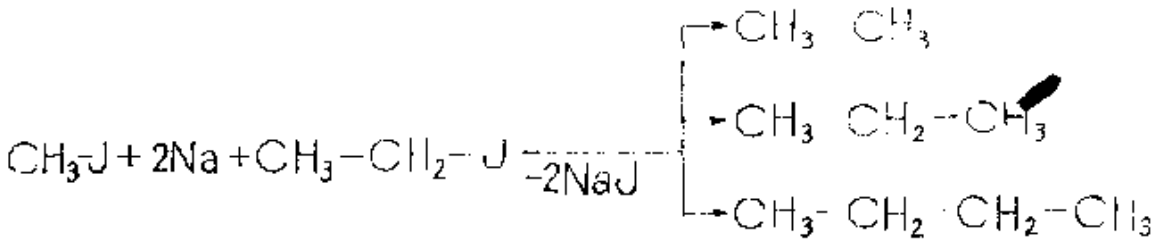
*этил йодид*

$$C_2H_5J+HJ\rightarrow C_2H_6+J_2$$

3. **Моногалогеналкилларга натрий метали таъсир эттириб тўйинган углеводородлар олиш (Вюрц реакцияси).** Бу усул классик усул бўлиб, йодалкиллар билан осон кетади.

$$CH_3J+2Na+CH_3J\rightarrow 2NaJ+CH_3-CH_3$$

Агар икки хил галогеналкил олинса, асосий маҳсулот билан бирга қўшимча углеводородларнинг аралашмалари ҳам ҳосил бўлади:




Вюрц реакциясининг механизми рус олими П. П. Шоригин (1907 йил) томонидан ўрганилган. Реакция икки босқичда боради:

$$CH_3J+2N_a\rightarrow CH_3Na+NaJ$$

*натрий метилат*

$$CH_3Na+CH_3J\rightarrow CH_3-CH_3+NaJ$$

Бу усулнинг ноқулайлиги реакция натижасида аралашма ҳосил бўлишидадир. Бу усул ёрдамида хоҳлаган углеводородни синтезлаш мумкин.

4. **Иккита тўйинмаган углеводородларни бириктириб, ҳосил бўлган маҳсулотни қайтариш усули.** Катта техник аҳамиятга эга бўлган изооктан шу усул билан олинади. Бу реакцияда тўйинмаган икки молекула изобутилен $C_4H_8$ бирикиб битта бирикма ҳосил қилади. Бу бирикма икки атом водород билан тўйинтирилса изооктан ҳосил бўлади:

$$2C_4H_8\rightarrow C_8H_{16};\quad C_8H_{16}+H_2\rightarrow C_8H_{18}$$

*изобутилен* *изооктан*

5. **Бир асосли тўйинган карбон кислота тузларини парчалаш,**

*Бир асосли тўйинган карбон кислоталарнинг тузлари* ўювчи ишқорлар, натрон оҳак ёки барий гидроксид билан аралаштириб қиздирилса, *дастлабки олинган карбон кислота тузига* нисбатан таркибида бир атом кам углерод бўлган алкан ҳосил бўлади:

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

**Физикавий хоссалари.** Тўйинган углеводородларнинг гомологик қаторида углерод атомларининг сони ўзгариши билан уларнинг физикавий хоссалари ҳам ўзгаради. Бу ўзгариш диалектик материализмнинг «миқдор ўзгаришларининг сифат ўзгаришларига ўтиши» қонунининг тўғрилигини исботлайди.

Немис кимёгари Карл Шорлеммер (1834—1892) нинг классик ишларига асосланиб Ф. Энгельс: «Ҳар гал $CH_2$ группани қўшиб, биз сифат жиҳатидан олдингисидан фарқланадиган жисмни оламиз»*, деб ёзган эди. Масалан, бутан молекуласини олайлик. Бутанга $CH_2$ группа қўшилганда пентан ҳосил бўлади, яъни углерод атомларининг сони ортиши билан оддий шароитда газ ҳолатида бўлган модда (бутан) ўрнига суюқ модда (пентан) пайдо бўлади; углерод атомларининг сони ўзгарганда углеводородларнинг сифати ҳам ўзгаради.

Молекуласи таркибида углерод атомлари сони 1 дан 5 гача бўлган тўйинган углеводородлар одатдаги шароитда газлардан; углерод атомлари сони 5 тадан 16 гача бўлган углеводородлар — суюқликдан; углерод атомлари сони 16 ва ундан юқори бўлган углеводородлар эса қаттиқ жисмлардан иборат бўлади (изомерлардан ташқари). Тармоқланган занжирли изомерларнинг қайнаш температуралари нормал занжирли изомерларнинг қайнаш температураларидан пастроқ бўлади. Тармоқланиш қанча кўп бўлса, қайнаш температураси шунча паст бўлади. Масалан, *н*-пентан 36°С да, изопентан 28°С да, неопентан эса 9,5°С да қайнайди. Аксарият, углеводород занжири қанчалик кўп тармоқланган бўлса, суюқланиш температураси шунчалик юқори бўлади (10-жадвал).

Алканлар бензол, эфир ва хлороформ сингари қутбсиз эритувчиларда яхши эрийди, кучли қутбли эритувчиларда эримайди. Газсимон ва қаттиқ алканлар ҳидсиз, суюқ алканлар эса ўзига хос бензин ва керосин ҳидига эга.

Тўйинган углеводородларнинг ИҚ-спектрларидаги 2850—3000 $см^{-1}$ да С—Н боғининг валент тебранишларига тўғри келадиган ютилиш соҳалари жойлашади. Метил ва метилен группаларидаги С—Н боғининг характерли деформацион тебранишларига тўғри келадиган ютилиш соҳалари 1400—1470 $см^{-1}$ да ётади. Бундан ташқари, *метил группа* 1380 $см^{-1}$ да ҳам кучсиз ютилиш соҳасини кўрсатади. С—С боғи валент тебраниш частоталари одатда *кам интенсив бўлиб, шу модданинг ўзига хослилигига* қараб ўз ҳолатини ўзгартириб туради ва 1300—700 $см^{-1}$ да ётади. Тўйинган углеводородлар УБ-нурларда *ютилиш спектрини бермайди.*

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

10-жадвал

**Баъзи тўйинган углеводород изомерларининг физикавий хоссалари**

| Номи | Формуласи | Суюқланиш температураси, °С | Қайнаш температураси, °С | Нур синдириш кўрсаткичи |
|---|---|---|---|---|
| *н*-Бутан | $CH_3—CH_2—CH_2—CH_3$ | —138,3 | —0,5 | 1,3326 |
| Изобутан | $CH_3—CH(CH_3)—CH_3$ | —159,6 | —11,7 | — |
| *н*-Пентан | $CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CH_3$ | —129,7 | +36,07 | 1,3575 |
| Изопентан (2-метилбутан) | $CH_3—CH(CH_3)—CH_2—CH_3$ | —159,9 | +27,9 | 1,3537 |
| *Неопентан* (2,2-диметилпропан) | $CH_3—C(CH_3)_2—CH_3$ | —16,6 | +9,5 | 1,3513 |
| *н*-Гексан | $CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_3$ | —95,3 | +68,7 | 1,3749 |
| Неогексан (2,2-диметилбутан) | $CH_3—C(CH_3)_2—CH_2—CH_3$ | —99,9 | +49,7 | 1,3688 |

**Химиявий хоссалари.** Юқорида айтганимиздек, алканлар активмас бирикмалар бўлиб, оддий шароитда концентрланган сульфат кислота, калий перманганат, ўювчи ишқорлар ва бром уларга таъсир қилмайди. Агар реакция шароити ўзгартирилса (температура *оширилса ёки қуёш нури таъсир эттирилса*) тўйинган углеводородлар радикал ўрин олиш ($S_R$) ҳамда парчаланиш реакцияларига киришади. Бу реакциялар бир ёки бир неча водород атомларининг бошқа атом ёки группага алмашиниши ёки углеводород занжирининг узилиши натижасида рўй беради.

## 1. Радикал ўрин олиш реакциялари

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

$$CH_4+Cl_2 \xrightarrow[-HCl]{h\nu} \underset{\textit{метил хлорид}}{CH_3Cl}+Cl_2 \xrightarrow[-HCl]{} \underset{\textit{метилен хлорид}}{CH_2Cl_2}+Cl_2 \xrightarrow[-HCl]{} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \underset{\textit{хлороформ}}{CHCl_3}+Cl_2 \xrightarrow[-HCl]{} \underset{\textit{углерод (IV)-хлорид}}{CCl_4}$$

Метанни хлорлаш реакциясининг механизми Нобель мукофотининг лауреати Н. Н. Семёнов томонидан кўрсатилган. Бунга асосан ёруғлик энергияси таъсир эттирилганда нейтрал хлор молекуласи радикалларга парчаланади:

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

Жуфтлашмаган электрон тутган атом ёки группа эркин радикал дейилади. Ҳосил бўлган хлор атоми ҳам тоқ электрон тутгани учун уни хлорнинг эркин радикали деб ҳам айтиш мумкин. Хлор радикали ҳам бошқа эркин радикаллардек реакцияга киришиш қобилияти жуда юқори бўлган заррачадир, чунки у ўзининг тоқ электронини жуфтлаштиришга интилади. Янги химиявий боғ ҳосил қилиш учун хлор радикали бошқа атом ва молекулалар билан тўқнашиши керак. Хлор радикали метан молекуласига таъсир этиб, унинг молекуласидаги бир атом водород билан водород хлорид молекуласини ҳосил қилади ва эркин метил радикалини ажратиб чиқаради:

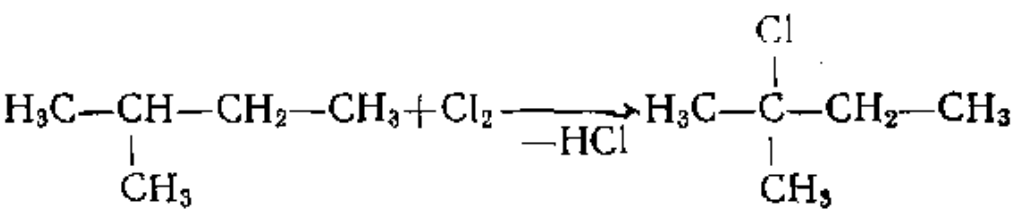
$$H_3C:H + Cl\cdot \longrightarrow H:Cl + CH_3\cdot$$

Метил радикали эса иккинчи молекула хлорга таъсир этиб, метил хлоридни ҳосил қилади ва хлор радикалини ажратиб чиқаради:

$$\cdot CH_3 + Cl_2 \longrightarrow H_3C:Cl + Cl\cdot$$

Ҳосил бўлган хлор радикали яна метан молекуласи билан реакцияга киришади ва ҳоказо. Бу реакция занжирли радикал реакция дейилади.

Марковников таълимотига биноан учламчи углероддаги водород энг ҳаракатчан бўлиб, кейинги ўринда иккиламчи углероддаги водородлар туради. Шунинг учун ҳам мураккаб тузилган тўйинган углеводородлар галогенланганда (нитроланганда, сульфоланганда) биринчи навбатда галогенга (нитро- ёки сульфо- группага) учламчи углероддаги водород, сўнгра иккиламчи углероддаги водородлар алмашинади.

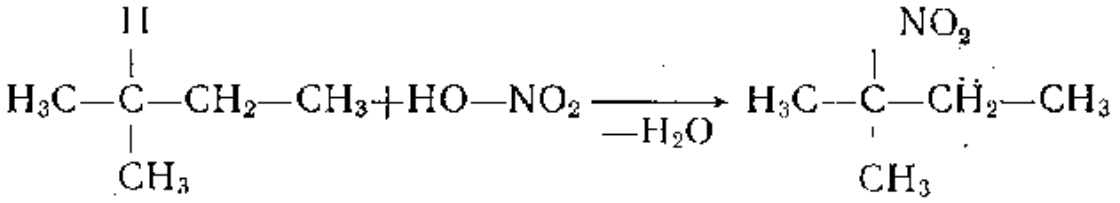



*2-метилбутан* *2-метил- 2-хлорбутан*

**Нитролаш реакцияси.** Оддий шароитда концентрланган нитрат кислота тўйинган углеводородлар билан реакцияга киришмайди, юқори температурада эса уларни оксидлайди. Бу реакция шароитини улуғ рус олими М. И. Коновалов (1888 йил) аниқлади. Шунинг учун ҳам бу реакция Коновалов реакцияси дейилади.

$$C_nH_{2n+2} + HO{-}NO_2 \xrightarrow[p]{120-130^\circ} C_nH_{2n+1}NO_2 + H_2O$$

*12,5% ли эритма*



*2-метилбутан* — *2-метил-2-нитробутан*

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

**Сульфолаш реакцияси.** Оддий шароитда тўйинган углеводородлар сульфат кислота билан реакцияга киришмайди, юқори температурада эса бу кислота таъсирида оксидланади. Шунинг учун ҳам сульфолашни тутунланадиган сульфат кислота (олеум) ёрдамида кучсиз қиздириш билан олиб борилади:

$$C_nH_{2n+2} + HOSO_3H \rightarrow H_2O + C_nH_{2n+1}SO_3H$$

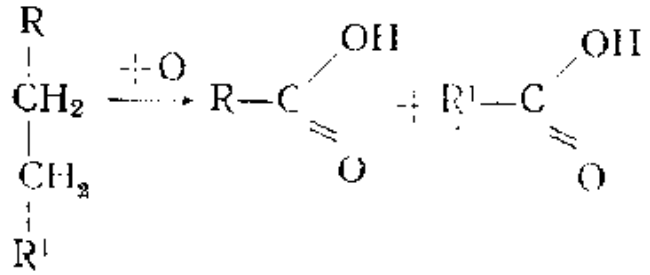
$$C_7H_{16} + HOSO_3H \rightarrow C_7H_{15}{-}SO_3H + H_2O$$

*гептансульфокислота*

Саноатда молекуласида 12 тадан 18 тагача углерод атомларини тутган алкансульфокислота тузлари синтетик ювиш воситаси сифатида ишлаб чиқилади.

## II. Парчаланиш реакциялари

**Кислород ва оксидловчилар таъсири.** Парафинлар оксидловчилар таъсирига чидамли бўлиб, одатдаги шароитда ҳаво кислороди, ҳатто, $KMnO_4$, $K_2CrO_4$, $K_2Cr_2O_7$ таъсирида ҳам деярли оксидланмайди. Юқори температурада эса кучли оксидловчилар таъсирида углерод занжири узилиб, асосан, карбон кислоталар ва оксидланишнинг охирги маҳсулоти — $CO_2$ ҳосил бўлади.



Бу усул катта амалий аҳамият кашф этаяпти, чунки бу усул билан нефтдан юқори молекулали ёғ кислоталар олинмоқда.

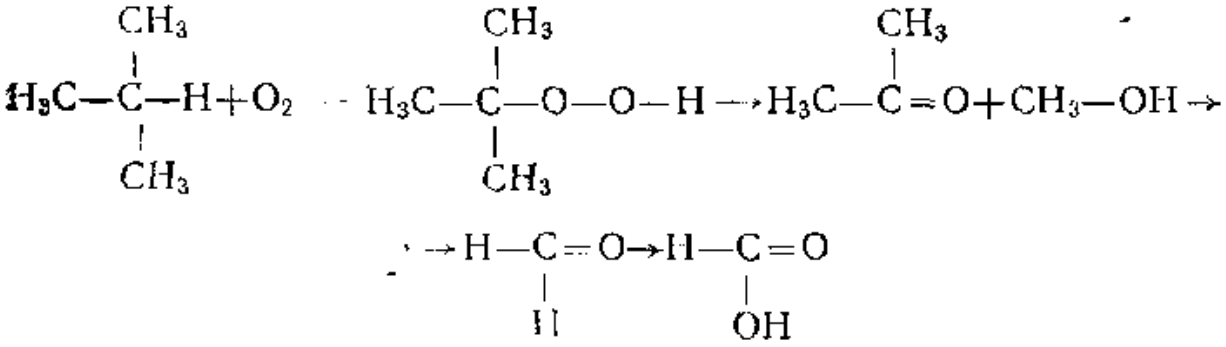
Қуйи алканлар жуда қийин оксидланади. Шунинг учун ҳам оксидланиш процесси, одатда, молекуляр кислород таъсирида турли катализаторлар иштирокида амалга оширилади. Оксидланиш радикал механизм бўйича боради. Алканлар оксидланганда аввало органик гидропероксидлар ҳосил бўлади. Сўнгра гидропероксидларнинг юқори температурада парчаланишидан радикаллар пайдо бўлиб, улар углеводородлар молекуласидаги водород атомлари билан бирикади ва натижада турли хил органик бирикмалар ҳосил бўлади:

$$R{-}H \longrightarrow R\cdot + H\cdot$$

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

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

Гидропероксиднинг парчаланиши реакция шароитига ва молекуланинг тузилишига боғлиқ. Масалан, изобутаннинг оксидланиш реакцияси қуйидагича боради:



Натижада, кетон ва тўйинган органик кислота ҳосил бўлади.

Саноатда ана шу усул ёрдамида парафинлардан альдегид, кетон ва кислоталар олинади.

**Тўйинган углеводородларга юқори температуранинг таъсири.** Алканлар ҳавосиз шароитда 1000°С дан юқорида қиздирилса қуйидагича парчаланади:

$$C_nH_{2n+2} \xrightarrow[1000^\circ C]{\text{ҳавосиз}} nC + (n+1)H_2$$

*қорақуя*

Бу процессни к о к с л а ш процесси дейилади.

Агар алканлар 450—550°С да қиздирилса тўйинган углеводородларнинг йирик молекулалари нисбатан кичик — тўйинган ва тўйинмаган углеводородлар молекуласига парчаланади:

$$C_mH_{2m+2} \longrightarrow C_nH_{2n+2} + C_pH_{2p}$$

*тўйинган углеводород* — *тўйинмаган углеводород*

Бу процессни **крекинглаш** дейилади.

$$C_{10}H_{22} \xrightarrow[450-550^\circ C]{} \begin{cases} C_4H_{10} + C_6H_{12} \\ C_5H_{12} + C_5H_{10} \\ C_6H_{14} + C_4H_8 \text{ ва ҳоказо} \end{cases}$$

Парчаланишдан ҳосил бўлган моддаларнинг таркиби реакция учун олинган углеводородларнинг табиатига, крекинг процессининг температурасига, босимига ва вақтига боғлиқ бўлади.

Техникада углеводородларни 550—650°С да парчалаш усулидан ҳам кенг фойдаланилмоқда. Бу процессни **пиролиз** дейилади. Пиролизда парчаланиш яна ҳам чуқурлашади ва тўйинган, тўйинмаган ҳамда ароматик углеводородлар аралашмаси ҳосил бўлади.

Ҳозирги вақтда тўйинган углеводородларнинг парчаланишидан ҳосил бўлган моддалар химия саноатида хом ашё сифатида ишлатилмоқда, шу сабабли крекинг ва пиролиз усули техникада кенг қўлланилмоқда.

## Тўйинган углеводородларнинг айрим намояндалари

**Метан**-$CH_4$-рангсиз ва ҳидсиз газ бўлиб, сувда ёмон, спиртда яхши эрийди. У табиий газлар ва нефть билан бирга чиқадиган газнинг асосий қисмини ташкил этади. У кўпинча ботқоқлик гази ёки кон гази деб ҳам аталади.

*Метан ёқилғи сифатида ишлатилади, унинг юқори температурада парчаланиш маҳсулотлари автопокришка ишлаб чиқаришда, метил спирт, аммиак олишда ва бошқа мақсадларда ишлатилади.*

**Вазелин мойи** (Oleum vasclini) ёки (Paraffinum liquidum) — медицинада қўлланиладиган препарат бўлиб, молекуласининг таркибида 15 тагача углерод атомларини сақлаган тўйинган углеводородларни сақлайди.

**Вазелин** (Vaselinum) — медицина препарати бўлиб, суртиладиган дори формалар (мазлар) тайёрлашда асос сифатида қўлланилади. У ўз молекуласида 12 тадан 25 тагача углерод атоми сақлаган суюқ ва қаттиқ тўйинган углеводородларнинг аралашмасидан иборатдир.

Вазелин ва вазелин мойи нефтни қайта ишлаш жараёнида ажратиб олинади.

**Парафин** (Paraffinum solidum) — қаттиқ углеводородлар аралашмасидан иборат бўлиб, медицинада (парафин терапияси) ишлатилади. У нефтдан ёки қўнғир кўмирни ва торфни қуруқ ҳайдаб олинади. Парафиннинг ҳар хил турларидан $C_{19}H_{40}$ дан $C_{36}H_{74}$ гача бўлган углеводородлар ажратиб олинган.

## ТЎЙИНМАГАН УГЛЕВОДОРОДЛАР

Тўйинмаган углеводородлар молекуласида углерод атомлари сони тегишли тўйинган углеводородлардаги каби, водород атомларининг сони эса кам бўлади. Улар турли бирикиш реакцияларига осон киришиши билан тўйинган углеводородлардан кескин фарқ қилади.

Тўйинмаган углеводородлар таркибидаги водород атомининг сонига қараб турли қаторларга бўлинади. Мазкур дарсликда биз улардан қуйидагиларини кўриб чиқамиз:

1. Этилен қатори углеводородлари $C_nH_2$
2. Ацетилен қатори углеводородлари $C_nH_{2n-2}$
3. Диен қатори углеводородлари $C_nH_{2n-2}$

### *ЭТИЛЕН ҚАТОРИ УГЛЕВОДОРОДЛАРИ. АЛКЕНЛАР ЁКИ ОЛЕФИНЛАР*

Молекулаларида битта қўш боғ сақлаган углеводородлар этилен қатори углеводородлари дейилади ва улар қуйидагича умумий формула билан ифодаланади: $C_nH_{2n}$. Улар химиявий хоссалари ўхшаш ва таркиби бир-биридан бир ёки бир неча $CH_2$ группага фарқ қиладиган гомологик қаторни ҳосил қилади. Бу гомологик қаторнинг биринчи аъзоси этилендир. Этилен хлор билан реакцияга киришиб, мойсимон суюқлиқ (этилен хлорид) ҳосил қилганлиги учун унга лотинча gas olefiant (мой ҳосил қилувчи газ) деб ном берилган. Шунинг учун ҳам этилен қатори углеводородлари олефинлар деб аталади. Ҳозирги вақтда этилен қатори углеводородлари а л к е н л а р деб ҳам аталади.

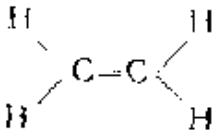
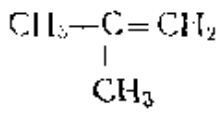
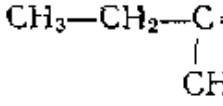
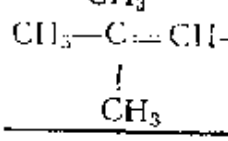
**Тузилиши ва номенклатураси.** Алкенлар молекуласида битта қўш боғ бўлади. Аввал айтиб ўтилганидек, ҳозирги тушунчалар бўйича, иккита тўйинмаган углерод атомини бириктирувчи икки боғ бир хил эмас: уларнинг бири σ- боғ, иккинчиси эса π- богдир. π-боғ унчалик мустаҳкам эмас, у бирикиш реакцияларида осон узилади.

Оддий ва қўш боғларнинг ҳосил бўлиш энергиясини таққослаш алкенлардаги иккита боғнинг бир хил эмаслигини яққол кўрсатади. Оддий боғнинг ҳосил бўлиш энергияси 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 энергиягина сарф бўлишини кўрсатди. Табиийки, π-боғни узиш учун σ- боғни узишга нисбатан камроқ энергия сарф қилинади, яъни π-боғ σ-боғга нисбатан мустаҳкам эмас. Баъзи бир олефинларнинг тузилиши ва номенклатураси 11-жадвалда келтирилган.

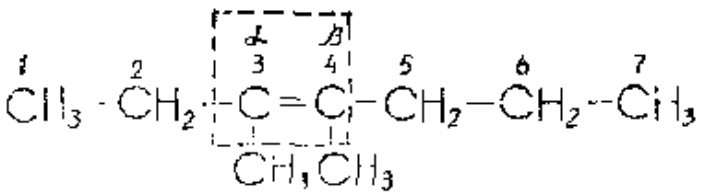
Тарихий номенклатурада олефинларнинг номи тегишли тўйинган углеводородлар номидаги «ан» қўшимчани «илен» қўшимчага алмаштириш йўли билан ҳосил қилинади ($C_5H_{10}$ нинг номи бундан мустасно). Изомерларда қўш боғнинг ҳолатини кўрсатиш учун α, β, γ каби грек ҳарфларидан фойдаланилади.

11-жадвал

**Баъзи бир олефинларнинг тузилиши ва номенклатураси**

| Алкилларнинг тузилиш формулалари | Номланиши | | |
|---|---|---|---|
| | Тарихий номенклатура бўйича | Рационал номенклатура бўйича | Халқаро ўринбосарли номенклатура бўйича |
|  | этилен | этилен | этен |
| $H_3C-CH=CH_2$ | пропилен | метилэтилен | пропен |
| $CH_3-CH_2-CH=CH_2$ | α-бутилен | этилэтилен | 1-бутен |
| $CH_3-CH=CH-CH_3$ | β-бутилен | *симметрик* диметилэтилен | 2-бутен |
|  | γ-бутилен (изобутилен) | *несимметрик* диметилэтилен | 2-метил-1-пропен |
| $CH_3-CH_2-CH_2-CH=CH_2$ | α-амилен | н-пропилэтилен | 1-пентен |
| $CH_3-CH_2-CH=CH-CH_3$ | β-амилен | метилэтил-этилен | 2-пентен |
|  | γ-амилен | *несимметрик* метилэтил-этилен | 2-метил-1-бутен |
| $CH_3-CH-CH=CH_2$ | α-изоамилен | изопропил-этилен | 3-метил-1-бутен |
|  | β-изоамилен | триметил-этилен | 2-метил-2-бутен |

Рационал номенклатура. Рационал номенклатура бўйича номлашда алкенлар этиленнинг ҳосиласи деб қаралади, бунда этиленнинг водород атомлари у ёки бу радикалга алмашинган деб қаралади. Иккита водород атомлари радикалларга алмашинган этилен ҳосилаларида радикаллар қўш бог тутган ҳар иккала углерод атомларида бўлса бундай изомерлар *симметрик*, битта углерод атомига бириккан бўлса *несимметрик* дейилади (11-жадвал). Учта ва тўртта водород атомлари радикалларга алмашинган этилен ҳосилаларида радикаллар қайси углерод атоми билан боғланганлигини кўрсатиш учун этилен қолдигидаги углерод атомлари α ва β ҳарфлари билан белгиланади:



α,β-Диметил-α-этил-β-пропилэтилен (РН)

Халқаро ўринбосарли номенклатура. Олефинлар халқаро ўринбосарли номенклатурага мувофиқ тўйинган углеводородлар сингари аталади, фақат «ан» қўшимча ўрнига «ен» ишлатилади. Занжир қўш боғ яқин турган томондан номерланади ва қўш боғнинг ўрни рақам билан кўрсатилади. Занжир тармоқланган бўлса, у ҳолда қўш боғ сақлаган энг узун занжир **асосий занжир** деб олинади ва номерлаш қўш боғ яқин турган томондан бошланади. Сўнгра асосий занжирга бириккан радикалларнинг ҳолати кўрсатилиб номланади ва ниҳоят занжирдаги қўш боғнинг ўрни рақам билан асосий занжир номининг олдига ёзилади (11-жадвал).

**Изомерияси.** Алкенларнинг изомерияси углерод занжирининг тузилишига (занжирнинг тармоқланмаганлиги ёки тармоқланганлиги), занжирдаги қўш боғ ҳолатига ва атомлар ёки атом группаларининг фазода л-боғ текислигига нисбатан қандай жойлашганлигига (л-диастереомерия) боғлиқдир.

## Табиатда учраши ва олиниш усуллари

Олефинлар табиий газларда, нефтнинг баъзи бир турларида оз миқдорда учрайди. Улар асосан нефтни крекинглаш жараёнида ҳосил бўлади. Канада нефти таркибида олефинларнинг миқдори кўп. Канада нефти таркибида $C_6$ дан $C_{13}$ гача углерод сақлаган олефин молекулалари бўлиши аниқланган.

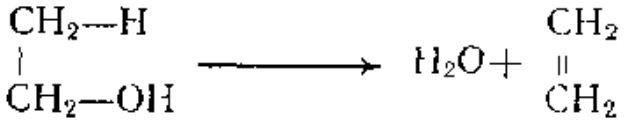
1. **Нефтни қайта ишлаш саноатида крекинг ва пиролизлаш.** Аввал кўриб ўтганимиздек бу процесслар катализаторлар иштирокида, унча катта бўлмаган босим остида ўтказилади. Натижада тўйинган ва тўйинмаган углеводородлар аралашмаси ҳосил бўлади. Бу процессни умумий тарзда қуйидагича ифодалаш мумкин:

$$C_8H_{18} \xrightarrow[450-550^\circ C]{Kat} \begin{cases} C_2H_4 + C_6H_{14} \\ C_3H_6 + C_5H_{12} \\ C_4H_8 + C_4H_{10} \\ C_5H_{10} + C_3H_8 \end{cases}$$

2. **Алканларни дегидрогенлаш.** Юқоридаги усул билан олефинлар олиш техника эҳтиёжларини қондира олмайди. Шу сабабли олефинлар техникада тўйинган углеводородларни юқори температурада (300—600°C) катализатор иштирокида дегидрогенлаб олинади.

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 \xrightarrow[300^\circ C]{Cr_2O_3} \begin{cases} CH_3-CH=CH-CH_3 + H_2 \\ CH_2=CH-CH_2-CH_3 + H_2 \end{cases}$$

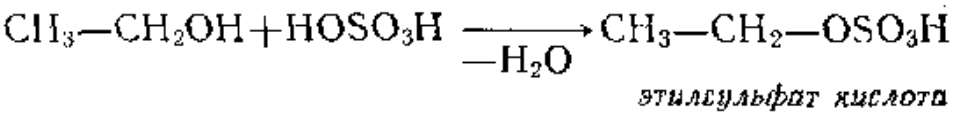
3. **Спиртларни дегидратлаш орқали олефинлар олиш.** Бу усул олефинлар олишнинг энг қулай ва оддий усули ҳисобланади.



Бу усулда сувни тортиб олувчи моддалар $H_2SO_4$, $H_3PO_4$, $Al_2O_3$, $KHSO_4$, $ZnCl_2$ дан фойдаланилади.

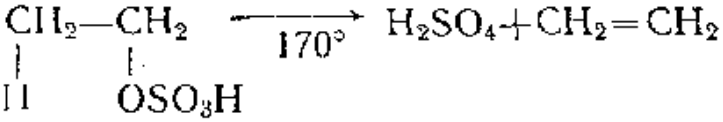
Саноат мосламаларида спирт буғлари 350—500°С да катализатор устидан ўтказилади. Катализатор сифатида алюмин оксиди, графит ёки бошқа моддалардан фойдаланилади.

Лаборатория шароитида эса олефинларни ҳосил қилиш учун спиртларни сувни тортиб олувчи моддалар, масалан, концентрланган сульфат кислота билан қиздирилади. Сульфат кислота таъсир қилиб этил спиртидан этилен олинганда дегидратлаш реакцияси икки босқичда боради: а) аввал спирт билан сульфат кислота орасида этерификация реакцияси кетади:

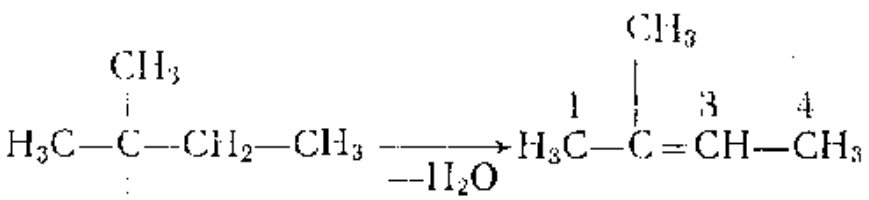


*этилсульфат кислота*

б) этилсульфат кислота қиздирилганда парчаланиб, олефин ва сульфат кислота ҳосил бўлади.



Дегидратланиш жиҳатидан спиртлар бир-биридан кескин фарқ қилади. Учламчи спиртлар осон, иккиламчи спиртлар қийинроқ, бирламчи спиртлар эса анча қийин дегидратланади. Спиртлардан сувнинг ажралиши, кўпинча, Зайцев қоидасига бўйсунади. Бу қоидага кўра, спирт дегидратланганда сув гидроксил группа ҳамда водороддан ҳосил бўлади, водород атоми эса кам гидрогенланган углероддан ажралади:

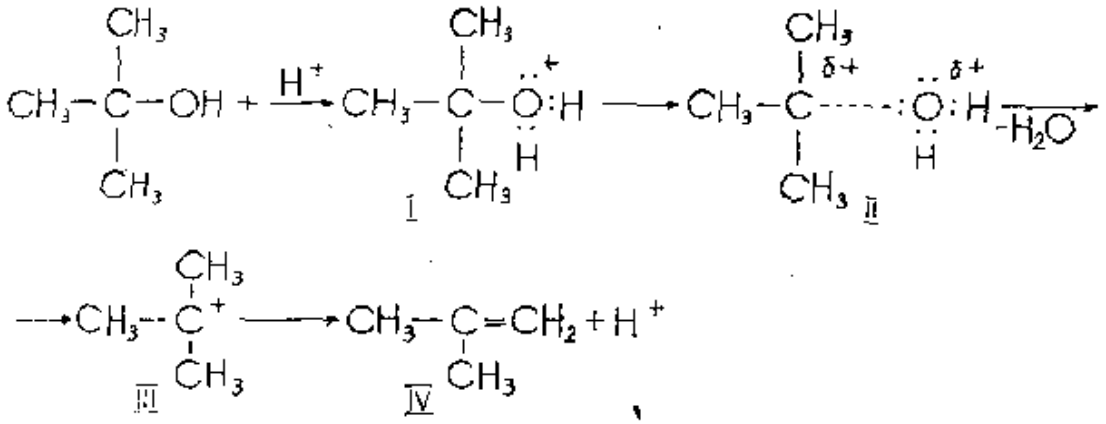


*2-метил- 2-бутен*

Кислота иштирокида спиртлардан сувнинг ажралишини қуйидагича тушунтириш мумкин. Реакциянинг биринчи босқичида спирт кислотанинг диссоциланишидан ҳосил бўлган водород ионини ўзига бириктириб олиб, оксоний ионига (I) айланади. Иккинчи

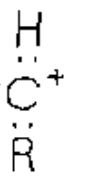
*босқичда оксоний ионидаги углерод билан кислород ўртасидаги* боғланиш заифлашиб мусбат заряд иккала атом ўртасида тенг тақсимланади (II) *ва унинг диссоциланишидан сув ҳамда карбоний* ион (III) ҳосил бўлади. Ниҳоят, учинчи босқичда карбоний иони беқарор бўлганлигидан тезда протонини йўқотади, натижада олефин (IV) ҳосил бўлади.

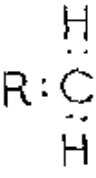
Кўриниб турибдики, спиртларнинг дегидратланиши карбоний ионнинг ҳосил бўлиши орқали боради. Реакциянинг тезлиги карбоний ионнинг



*қанчалик осон ҳосил бўлишига боғлиқ. Учламчи спиртлар карбо*ний ионини иккиламчи спиртларга қараганда осон, бирламчилар эса жуда қийин ҳосил қилади. Шунинг учун ҳам учламчи спиртлар энг осон дегидратланади.

*Учламчи карбоний ионининг иккиламчи ва бирламчига нисба*тан осон ҳосил бўлишини, унинг барқарорлигини қуйидагича тушунтириш мумкин. Учламчи карбоний ионида мусбат зарядланган углерод атоми бевосита учта алкил группа билан боғланган. Алкил группалар эса электронларни итариш тенденциясига эга бўлиб, электронодонорлик эффектини намоён қилади. Алкил группанинг электронодонорлик эффекти таъсирида углерод атомининг мусбат заряди маълум даражада камаяди ва қисман қўшни углеродларга тақсимланиши—*делокалланиши* содир бўлади. Зарядининг бундай тақсимланиши учламчи карбоний ионининг барқарорлигини оширади, унинг осон ҳосил бўлишига имкон яратади.

*Иккиламчи карбоний ионини*  *икки та алкил группа-*

нинг электронодонорлик эффекти, бирламчини  эса фа-

қатгина битта алкил группанинг электронодонорлик эффекти стабиллаштиради. Шунинг учун ҳам уларнинг барқарорлиги учламчи карбоний ионининкига нисбатан камдир.

**4. Галогенли ҳосиладан галогенводородни ажратиб олиш (дегидрогалогенлаш).**

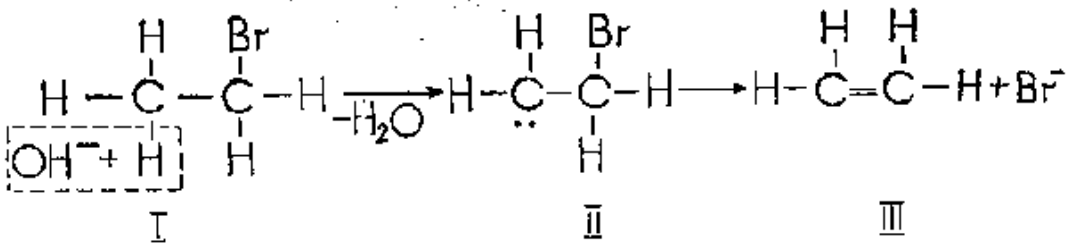
Моногалогенли ҳосилаларга ўювчи ишқорларнинг спиртдаги эритмаси таъсир эттирилганда водород галогенид ажралиб, олефин ҳосил бўлади:

$$CH_2-CH_2+ \xrightarrow[\text{спиртли эритма}]{KOH} KCl+H_2O+CH_2=CH_2$$

H Cl

$$H_3C-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}-CH_3 \xrightarrow[\text{спиртли эритма}]{KOH} KCl+H_2O+H_3C-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=CH-CH_3$$

Галогенли ҳосиладан водород галогенидни ишқор таъсирида ажралиб чиқишининг электрон механизми қуйидагича тушунтирилади. Ишқорнинг гидроксил аниони галоген сақлаган углерод атомига нисбатан қўшни турган углероднинг водород атомини тортиб олади (I) ва карбанион (II) ҳосил бўлади.



I II III

Ҳосил бўлган карбанион стабиллашишга интилиб, бром анионини ажратиб чиқаради, натижада углерод атомлари орасида қўш боғ вужудга келади.

5. ***Дигалогенли бирикмаларни дегалогенлаш.*** Енма-ён жойлашган углерод атомларига бириккан дигалогенли бирикмаларга рух кукуни таъсир эттирилганда соф ҳолдаги олефинлар олинади:

$$R-\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH_2}}+ \xrightarrow{Zn} ZnBr_2+R-CH=CH_2$$

**Физикавий хоссалари.** Алкенларнинг дастлабки уч вакили — этилен, пропилен ва бутилен одатдаги шароитда газ, $C_5H_{10}$ дан бошлаб $C_{17}H_{34}$ гача суюқлик, ундан юқори аъзолари эса қаттиқ моддалардир. Уларнинг солиштирма оғирлиги, қайнаш температу-

раси тегишли алканларнинг солиштирма оғирлигидан юқоридир. Алкенлар изомерларидан *цис-* изомерлари *транс-* изомерларига қараганда юқори температурада қайнайди. Улар сувда кам эрийди, бензол, эфир, хлороформ сингари қутбсиз эритувчиларда яхши эрийди. Гомологик қаторда уларнинг қайнаш температураси ва зичлиги ошиб боради.

**Химиявий хоссалари.** Биз қўш боғнинг тузилишини илгари III бобда кўриб чиққан эдик. Унда қайд қилинишича олефинлардаги қўш боғ тутган углерод атомлари $sp^2$- гибридланган бўлади. Уларни боғлаб турган боғлар (σ, π) дан π-боғ σ- боғга нисбатан бўшроқ бўлади. π- боғни ҳосил қилган *p*-электронлар нисбатан ҳаракатчан, у маълум нуқтада муқимлашмаган. π- боғнинг мустаҳкам эмаслигини уни ҳосил бўлиш энергиясини ҳисоблаш билан ҳам аниқланган эди.

Юқоридаги сабабларга кўра химиявий реакцияларда π-боғ осон узилади ва тезликда бошқа атом ҳамда атом группаларни бириктириб олади. Демак, бириктириш реакциялари олефинларга хос реакция ҳисобланади. Ундан ташқари, олефинлар оксидланиш ва полимерланиш реакцияларига ҳам киришади.

## I. Бириктириш реакциялари

1. **Водородни бириктириш (гидрогенланиш) реакцияси.** Бу реакция натижасида алкенлардан тўйинган углеводородлар ҳосил бўлади:

$$CH_2=CH-CH_3+H_2 \longrightarrow CH_3-CH_2-CH_3$$

Гидрогенланишда ишлатиладиган катализаторлар ҳақида илгари айтиб ўтилган эди (112-бетга қ.).

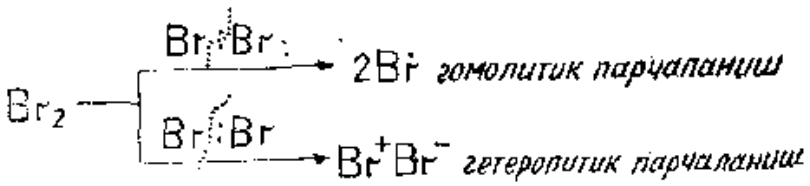
2. **Галогенларни бириктириш реакцияси.** Алкенлар галогенларни осон бириктириб, тўйинган вициналь дигалогенли ҳосилаларга айланади:

$$CH_2=CH_2+Br_2 \longrightarrow \underset{Br}{CH_2}-\underset{Br}{CH_2}$$

Фтор алкенлар билан жуда тез, баъзан аланғаланиб бирикади. Йод бошқа галогенларга нисбатан оҳисталик билан бирикади. Галогенларнинг алкенларга бирикиш хусусиятини қуйидагича ифодалаш мумкин:

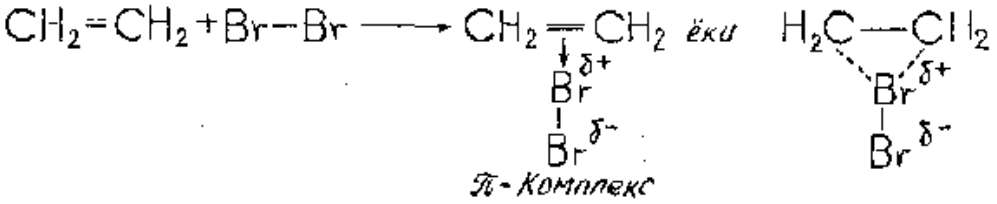
$$F>Cl>Br>J$$

**Бромнинг бирикиш реакцияси механизми.** Алкенларга галоген радикал ёки ионли механизмга биноан бирикади. Бунда галоген, масалан, бром молекуласи мос равишда ё гомолитик, ёки гетеролитик парчаланишга учрайди:

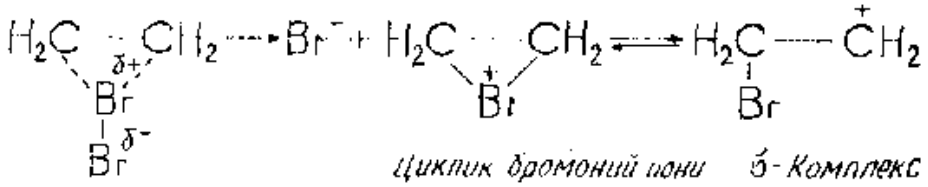



Бу реакция амалда ионли механизмга биноан бориши (гетеролитик электрофил бирикиш) аниқланган, шунинг учун ҳам биз бирикишнинг ионли механизмини кўриб чиқамиз. Реакция бир неча босқичда боради:

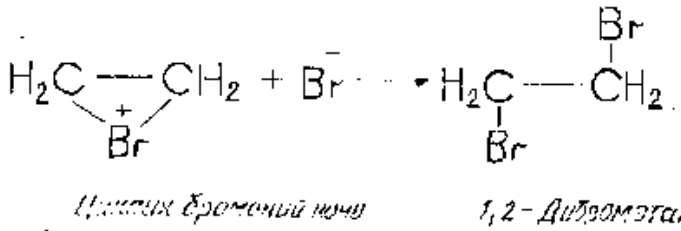
а) π-Комплекснинг ҳосил бўлиши. Галоген π-боғга яқинлашганда галогеннинг қутбсиз молекуласи қутбланади ва актив электрофил заррачага айланади. Кейин қисман мусбат зарядга эга бўлиб қолган галоген атоми π-боғга ҳужум қилади. Бунда турғун бўлмаган π-комплекс ҳосил бўлади:




б) π-Комплекснинг σ-комплексга айланиши. Бунда галоген атомлари орасида боғ гетеролитик узилиб галогеноний иони ҳосил бўлади. Чамаси циклик галогеноний иони σ-комплекс деб аталадиган карбкатион билан мувозанатда бўлади:




в) Галогеноний ионига нуклеофил ҳужум. Энди ажралиб чиққан галогенид-ион (бизнинг мисолимизда бром аниони) галогеноний ионига галогенга қарама-қарши томондан бирикади. Натижада, *транс*-бирикиш маҳсулоти ҳосил бўлади:



Бром (бромли сув) билан реакциясидан бирикманинг тўйинмаганлигини аниқлашда, яъни молекулада қўш ёки уч боғнинг *борлигини билишда доимо фойдаланилади.*

3. **Водород галогенидларни бириктириш реакцияси.** Алкенлар водород галогенидларни бириктириб олади, бунда тўйинган углеводородларнинг галогенли ҳосилалари ҳосил бўлади:

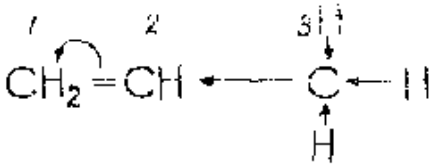
$$CH_2=CH_2+HJ\rightarrow CH_3-CH_2J$$

*Водород галогенидларнинг қўш боғ билан реакцияга* киришиш қобилияти водород йодидда энг кўп бўлиб, водород хлоридда энг камдир. Алкенларга фторид кислота бириктирилганда кўпинча бир вақтнинг ўзида алкеннинг полимерланиши ҳам содир бўлади.

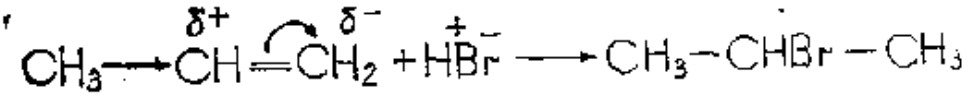
Симметрик бўлмаган алкенларга водород галогениднинг бирикиши В. В. Марковников қоидасига (1869 й.) бўйсунади. Бу қоидага кўра, водород галогенид тўйинмаган бирикмалар билан реакцияга киришганда водород атоми қўш боғ билан боғланган, ўзида энг кўп водород атомлари сақлаган (энг кўп гидрогенланган) углерод *атомига бирикади. Масалан, HJ пропиленга бирикканда,* кислотадаги водород энг четки тўйинмаган углерод атомига, йод эса ўртадаги углерод атомига бирикади:

$$CH_2=CH-CH_3+HJ\rightarrow CH_3-\underset{\displaystyle J}{\underset{|}{CH}}-CH_3$$

Водород *галогенидни пропиленга* Марковников қоидаси бўйича бирикишини электрон *нуқтаи назаридан* қуйидагича тушунтириш мумкин. Маълумки, углероднинг электроманфийлиги водородга нисбатан юқори. Шунинг учун ҳам метил группасидаги С—Н боғларининг электрон булутлари углерод томон силжиган бўлади, яъни метил группа углерод атомининг электрон зичлиги кўпайиб, ортиқча манфий зарядга эга бўлади. Шу сабабли ортиқча манфий зарядга эга бўлган метил ва бошқа радикаллар ўз электрон булутларини қўшни углерод *атомлари томон силжитиш* қобилиятига, яъни мусбат индукцион эффектга (+I) эга бўлади.

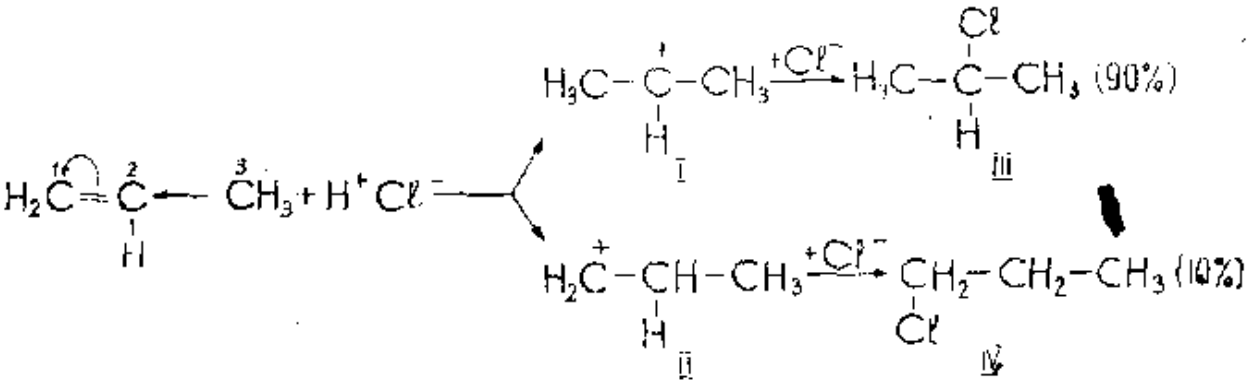


*Метил группадан* электрон булутнинг силжиши қўш боғ тутган углерод атомлари орасидаги ҳаракатчан π-боғ электрон булутининг силжишига олиб келади. Натижада, пропиленнинг биринчи углерод атоми иккинчисига нисбатан кўпроқ манфий зарядланади, шунинг учун ҳам водород галогениднинг мусбат зарядли водород иони шу углеродга келиб бирикади.



Формулаларда углерод атомларининг нисбий зарядлари грек ҳарфлари юқорисига қўйилган зарядлар билан белгиланади.

Шундай қилиб, тўйинмаган биринчи ва иккинчи углерод атомлари орасидаги π-боғнинг қутбланиши алкенларнинг гидрогалогенланиши Марковников қоидаси бўйича боришини белгилайдиган статик фактордир. Энди водород галогенидларнинг водород атомини алкенларнинг энг кўп гидрогенланган углерод атомига боришини белгилайдиган кинетик факторларни кўриб чиқамиз. Пропилен молекуласидаги метил группанинг электрон булути силжиши натижасида иккинчи углерод атоми ҳам оз бўлса-да манфий зарядга эга. Шунинг учун ҳам водород галогенидининг водород протони биринчи углерод атоми билан бир қаторда, қисман, иккинчи углерод атомига ҳам бирикади. Натижада, иккиламчи (I) ва бирламчи (II) карбокатиони ҳосил бўлади:



Бу икки карбокатион тузилиши билан бир-биридан фарқланади: I карбокатионнинг мусбат заряди иккита метил радикалининг +I-эффекти билан нейтралланса, II карбокатионнинг мусбат заряди фақат битта радикалнинг +I-эффекти билан нейтралланади. Шунинг учун I карбокатион II карбокатионга нисбатан анча барқарор, унинг ҳосил бўлиши осон ва тез амалга ошади. Шу сабабли карбокатионлар галоген анионини бириктириб, тегишли галоидли алкилларга айланганда 2-хлорпропан (III) 90%, 1-хлорпропан (IV) эса фақат 10% миқдорида ҳосил бўлади.

Бирикиш тартиби амалда электрон зичлигининг тақсимланиши билан белгиланган учун Марковников қоидаси абсолют қийматга эга эмас, балки бу қоидадан ташқари ҳолатларга бирикиш ҳам мавжуд.

**4. Сувни бириктириб олиш реакцияси.** Алкенларга сувнинг бирикиши катализатор иштирокисиз содир бўлмайди. Бу реакция кучли кислоталар (сульфат, нитрат) катализаторлигида осон кечади ва спирт ҳосил бўлади:

$$CH_3-CH=CH_2+HOH \xrightarrow{H^+} CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CH_3$$

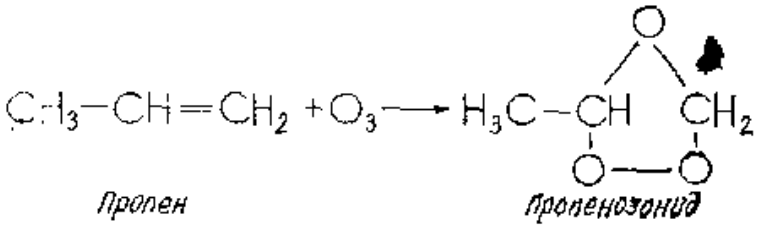
Бу реакция спиртлардан алкенлар олиш реакциясининг аксидир. Марковников қоидаси сувнинг бирикиш реакциясига ҳам тааллуқлидир.

Алкенларга сув сульфат кислота иштирокида бириктирилганда, аввало алкилсульфат кислота ҳосил бўлади. Ҳосил бўлган алкилсульфат кислота гидролизга учратилганда спирт олинади.

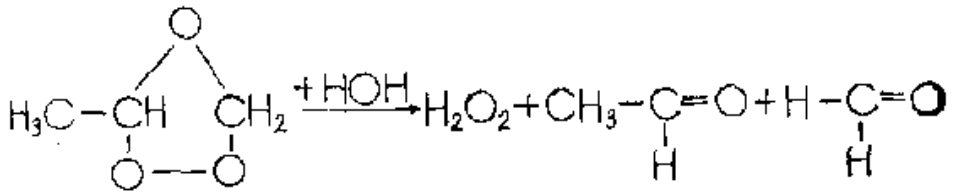
$$CH_2=CH_2+HOSO_3H \rightarrow CH_3-CH_2-OSO_3H \xrightarrow[t^\circ]{+HOH}$$

$$CH_3-CH_2-OH+H_2SO_4$$

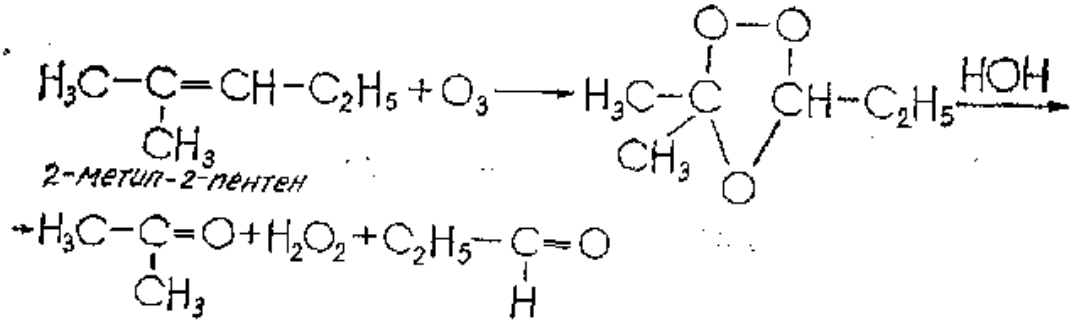
5. **Озонни бириктириш реакцияси.** Алкенлар озонни бириктириб олиб озонидлар ҳосил қилади.




Озонид сув таъсир эттирилганда парчаланади ва водород пероксид ҳамда альдегидлар ҳосил бўлади.



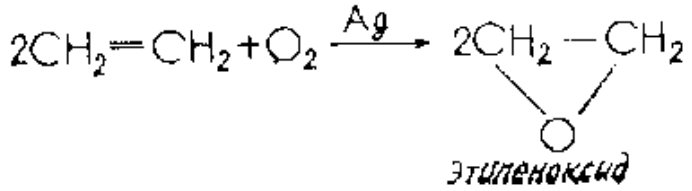
Энди ушбу реакцияни 2-метил-2-пентен билан ёзамиз:



Бу реакция ҳам амалий, ҳам назарий аҳамиятга эга. Реакциядан фойдаланиб алкенлардан альдегид ва кетонлар олиш мумкин. Ҳосил бўлган маҳсулотларнинг тузилишига қараб эса қўш боғнинг алкен молекуласидаги ҳолатини аниқлаш мумкин, чунки озонолизда молекула доим қўш боғдан узилади.

## II. Оксидланиш реакциялари

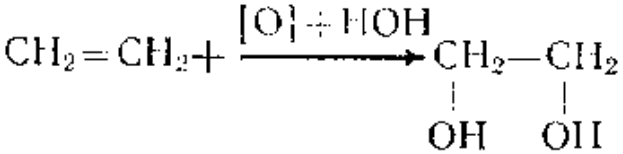
1. Алкенлар нисбатан осон оксидланадилар. Маълум шароитда ҳатто ҳаво кислороди билан ҳам оксидланади. Масалан, алкенларни ҳаво кислороди билан 250°С да таркибида кумуш сақлаган катализаторлар иштирокида оксидланса эпоксидлар ҳосил бўлади.




*этиленоксид*

Этиленоксид химиявий актив модда бўлиб, унинг оксид ҳалқаси кислотали характерга эга бўлган агентлар ва кучли нуклеофиллар (аминлар, магний органик бирикмалар) таъсирида жуда осон узилади. Шунинг учун ҳам этиленоксид органик синтез саноатида хом ашё сифатида кенг ишлатилади.

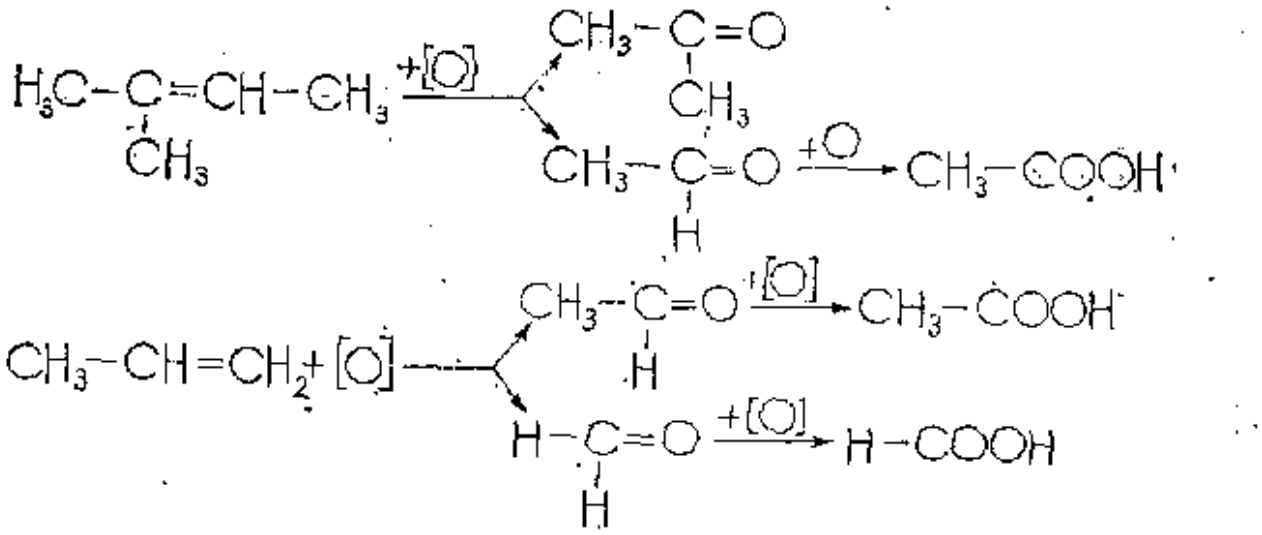
2. Юмшоқ оксидланиш шароитида, масалан, совуқда алкенларга калий перманганатнинг сувдаги ёки ишқордаги эритмаси таъсир эттирилганда, алкенларнинг қўш боғи узилади ва озод бўлган иккита валентликка иккита гидроксил группа бирикиб, икки атомли спирт ҳосил бўлади.




*гликол*

Бу реакцияни рус олими Е. Е. Вагнер ўргангани учун Вагнер реакцияси дейилади.

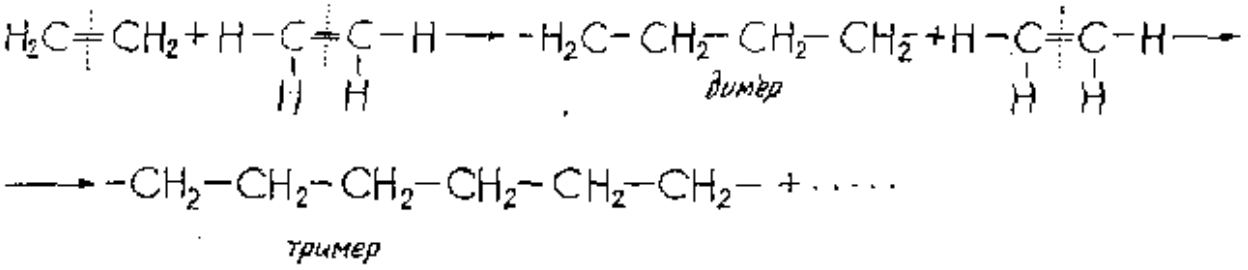
3. Алкенлар шиддатли оксидланганда (калий бихромат ва сульфат кислота, калий перманганат ва сульфат кислота) углерод-углерод қўш боғи батамом узилади ва кислота ҳамда кетонлар ҳосил бўлади.



Бу реакция ҳам катта назарий аҳамиятга эга. Реакция маҳсулотларини ўрганиб, қўш боғнинг молекуладаги ҳолатини аниқлашимиз мумкин.

### III. Полимерланиш реакциялари

Алкенлар полимерланиш реакциясига киришади. Уни қўш боғнинг узилиши туфайли алкеннинг бир молекуласига бошқа молекулаларнинг бирикиши каби тасвирлаш мумкин. Мономер икки молекуласининг бир-бири билан бирикишидан **димер**, учта молекуласининг ўзаро бирикишидан эса **тример** ҳосил бўлади ва ҳоказо. Масалан, этиленнинг полимерланишини қуйидагича тушунтириш мумкин:




Этиленнинг полимерланишини умумий тарзда ушбу схема бўйича тасвирлаш мумкин: $nCH_2=CH_2 \longrightarrow (-CH_2-CH_2-)_n$.

*полиэтилен*

Полиэтиленни юмшоқ шароитда олиш учун ҳозирги вақтда немис химиги Циглер таклиф этган катализатордан $Al(C_2H_5)_3+TiCl_4$ фойдаланилмоқда. Бунда реакция 60—70°С температурада ва 1—40 *атм. босимида* олиб борилади. Одатда ўртача молекуляр оғирлиги 6000 дан 12000 гача бўлган этиленнинг қаттиқ полимери ишлатилади. *Полиэтилендан плёнкалар, идишлар, водопровод трубалари* ва ўровчи материалларни ишлаб чиқаришда фойдаланилади.

### Айрим намояндалари

**Этилен** $CH_2=CH_2$ *юқорида баён этилган усуллардан бири билан олинади. У рангсиз газ бўлиб, таъми бир оз ширин, билиндар-билинмас ҳиди бор. Метандан фарқли равишда этилен сал тутайдиган аланга билан ёнади, бу унинг таркибида углерод атомининг процент миқдори кўплиги билан тушунтирилади. Этилен ҳаво билан аралашганда портловчи аралашма ҳосил бўлади.*

Этилен вино спирти олишда, ўта кучли заҳарловчи модда — иприт синтез қилишда кенг қўлланилади. Юқорида қайд қилинганидек, этилен саноатда ҳар хил усуллар билан полиэтиленга айлантирилади. *Полиэтилен радио ва электротехника саноатида, қишлоқ хўжалигида, синтетик тола ишлаб чиқаришда кенг қўлланилади.*

### *АЦЕТИЛЕН ҚАТОРИ УГЛЕВОДОРОДЛАРИ. АЛҚИНЛАР*

Таркибида битта уч боғ сақлаган тўйинмаган углеводородлар *ацетилен қатори углеводородлари* деб аталади. *Улар диен қатори углеводородларининг изомери бўлиб,* $C_nH_{2n}$ *умумий формулага эга.*

**Тузилиши.** Бу қатор углеводородларининг энг биринчи вакили ацетилендир $C_2H_2$. Агар углерод атомининг тўрт валентлигини ҳисобга олинса, у ҳолда ацетиленнинг тузилишини қуйидагича ифодалаш мумкин:

$$H-C\vdots\vdots C-H$$

*Гомологик қаторнинг кейинги вакили ацетилендан* — $CH_2$ *группага фарқ қилади* $C_3H_4$ *ёки* $H-C\equiv C-CH_3$.

**Ацетилен қатори углеводородларининг изомерияси.** Ацетилен қатори бирикмаларининг қуйидаги икки тури бўлиши мумкин:

$$\underset{\text{I}}{R-C\equiv CH} \quad \text{ва} \quad \underset{\text{II}}{R-C\equiv C-R}$$

I тур бирикмалар моноалмашинган алкинлар деб аталиб, уч боғ тутган углерод атомларининг бирида водород атоми бўлади. II тур бирикмалар диалмашинган алкинлар деб аталади ва улардаги уч боғ тутган углерод атомларида водород атоми бўлмайди.

**Ацетилен қатори углеводородларининг номенклатураси.** *Рационал номенклатура бўйича номларда ацетилендан кейинги гомологларни ацетиленнинг ҳосиласи деб қаралади.* Масалан, $CH_3-C\equiv CH$ метилацетилен, $H_3C-C\equiv C-CH_3$ диметилацетилен деб аталади.

Халқаро ўринбосарли номенклатура. Ацетилен углеводородларни халқаро ўринбосарли номенклатура бўйича аташда мос келадиган тўйинган углеводород номидаги «ан» қў-

шимчаси «ин» қўшимчасига ўзгартирилади. Масалан, ацетилен ўринбосарли номенклатура бўйича этин деб, метилацетилен эса пропин деб аталади. Уч боғнинг ўрнини кўрсатиш учун уч боғ яқин турган томондан углерод занжири номерланиб, уч боғ тутган углерод номери алкин номининг олдига ёзилади. Агар алкин молекуласи тармоқланган бўлса, илгари кўриб ўтганимиздек, аввал уч боғ тутган узун занжир топилади, уч боғ яқин бўлган томондан номерланади, шохланиш қайси углеродда эканлигини кўрсатиб радикал номланади; кейин уч боғнинг ўрни кўрсатилиб узун занжир номланади. Масалан, $CH_3-\overset{6}{C}H_2-\overset{5}{C}\equiv\overset{4}{C}-\overset{3}{C}H(\overset{2}{C}H_3)-\overset{1}{C}H_3$ формулага эга бўлган алкин 2-метил-3-гексин деб аталади.

Алкинларнинг тузилиши ва номенклатураси 12-жадвалда келтирилган.

**Изомерияси.** Алкинларнинг изомерияси, алкенларнинг изомерияси каби, уч боғнинг жойлашишига ва углерод скелетининг тузилишига боғлиқ (12-жадвалга қаранг).

12-жадвал

**Алкинларнинг тузилиши ва номенклатураси**

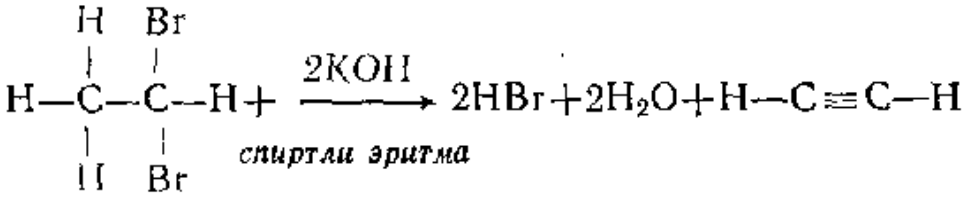
| Эмпирик формуласи | Соддалаштирилган тузилиш формуласи | Номи | | |
|---|---|---|---|---|
| | | Тарихий номенклатура бўйича | Рационал номенклатура бўйича | Ўринбосарли номенклатура бўйича |
| $C_2H_2$ | $HC\equiv CH$ | ацетилен | ацетилен | этин |
| $C_3H_4$ | $HC\equiv C-CH_3$ | аллилен | метилацетилен | пропин |
| $C_4H_6$ | $HC\equiv C-CH_2-CH_3$ | — | этилацетилен | 1-Бутин |
| | $H_3C-C\equiv C-CH_3$ | — | диметилацетилен | 2-Бутин |
| $C_5H_8$ | $HC\equiv C-CH_2-CH_2-CH_3$ | валерилен | пропилацетилен | 1-Пентин |
| | $H_3C-C\equiv C-CH_2-CH_3$ | — | метилэтилацетилен | 2-Пентин |
| | $HC\equiv C-CH(CH_3)-CH_3$ | — | изопропилацетилен | 3-метил-1-бутин |

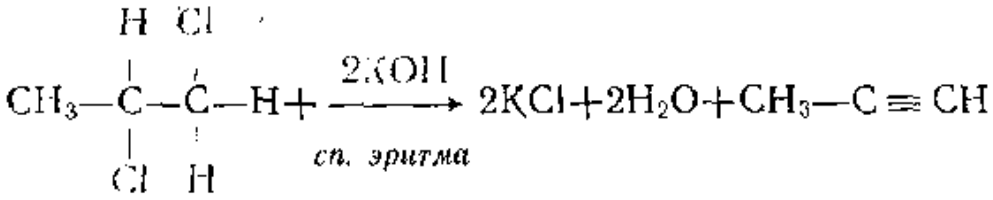
## Олиниш усуллари

Алкинлар икки тур усул билан олинади: а) уч боғни молекулага киритиш; б) уч боғли бирикмага радикални киритиш.

а) уч боғни молекулага киритиш:

**1. Дигалоидли бирикмалардан водород галогенидни тортиб олиш усули.** *Водород галогенидни тортиб олиш учун ишқорнинг спиртли эритмасидан фойдаланилади:*




Дастлаб олинган галогенли ҳосилада галоген атомлари битта углерод атомида (геминал жойлашиш) ёки қўшни углерод атомларида (вицинал жойлашиш) бўлиши мумкин.

2. ***Вольт ёйи температурасида метандан олиш.*** *Вольт ёйи алангасида метан ацетилен билан водородга парчаланади:*

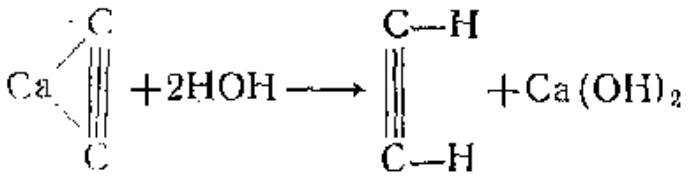
$2CH_4 \rightarrow C_2H_2 + 3H_2$

б) уч боғли бирикмага радикални киритиш:

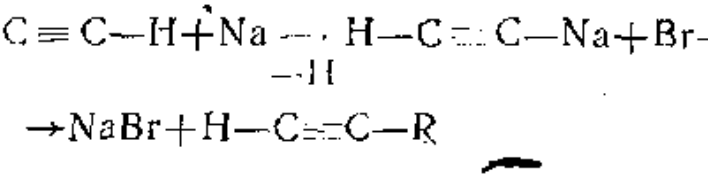
**3. Кальций карбиддан олиш.** Дастлаб кальций карбид $CaC_2$ дан ацетилен ҳосил қилинади. *Кальций карбидни саноатда олиш учун* углерод электр печкаларда сўндирилмаган оҳак билан 2500°С да қиздирилади:

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

*Ҳосил бўлган кальций карбид сув таъсирида шиддатли парчаланади.* Натижада, газ—ацетилен ажралиб чиқади:




Бу усулнинг аҳамияти каттадир, чунки ҳосил бўлган ацетилендаги *водородларни қуйидаги реакция ёрдамида радикалга алмаштириб унинг хоҳлаган гомологини ҳосил қилиш мумкин.*



**Физикавий хоссалари.** $C_2H_2$ дан $C_4H_6$ гача бўлган алкинлар оддий шароитда газ моддалардир, $C_5H_8$ дан $C_{15}H_{28}$ гача бўлгани суюқлиқ, ўн олти ва ундан ортиқ углерод сақлаган алкинлар эса қаттиқ моддалардир. Алкинларнинг қайнаш ва суюқланиш температуралари ҳамда зичлигининг ўзгариш қонуниятлари худди тўйинган ва этилен углеводородлар гомологик қаторларининг ўзгаришига ўхшашдир.

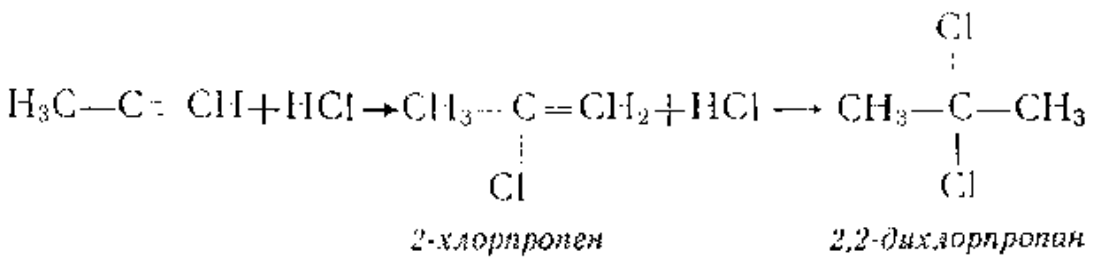
**Химиявий хоссалари.** Ушбу китобнинг кириш қисмида биз уч боғнинг табиати билан танишган эдик. Ацетилен молекуласида битта σ- ва иккита π-боғ бўлганлиги учун унинг тўйинмаганлик даражаси этиленга нисбатан кўпроқдир. Аммо шунга қарамай бириктириш реакциялари алкинларда алкенларга нисбатан секинроқ боради. Буни этан, этен ва этин молекулаларидаги углерод атомлари орасидаги масофанинг ўзгариши билан тушунтириш мумкин.

| C — C | C = C | C ⋮ C |
|---|---|---|
| 0,154 нм | 0,134 нм | 0,120 нм |

Ацетилен углеводородлардаги углерод атомлари орасидаги масофанинг қисқариши улардаги озод *p*- электрон орбиталларининг ўзичига кўпроқ киришига, уларнинг ясси шаклланишига олиб келади. Натижада, *p*- электронлар камроқ қўзгалувчан, камроқ ҳаракатчан, бириктиришга бўлган реакцион қобилияти нисбатан камроқ бўлиб қолади. Шунинг учун ҳам бириктириш реакциялари этиленга нисбатан секин боради. Алкинлар учун фақат бириктириш реакциялари эмас, балки алмашиниш реакциялари ҳам характерлидир. Уч боғ тутган углероддаги водород атоми нисбатан ҳаракатчан, кучсиз кислоталик хоссага эга. Шунинг учун ҳам бу водородлар металларга алмашиниши мумкин. Ундан ташқари алкинлар полимерланиш ва оксидланиш реакцияларига киришади.

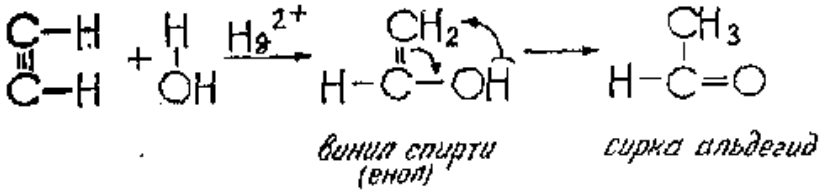
## А. Бирикиш реакциялари

1. **Водород, галогенлар, водород галогенидларнинг** бирикиш реакциялари худди алкенлардаги каби боради. Фақат бу реакцияларда бирикиш процесси икки босқичда боради: аввал уч боғдаги битта π-боғ узилиб қўш боғли бирикма ҳосил бўлади, сўнгра эса иккинчи π-боғ ҳам узилиб тўйинган бирикма ҳосил бўлади. Масалан.



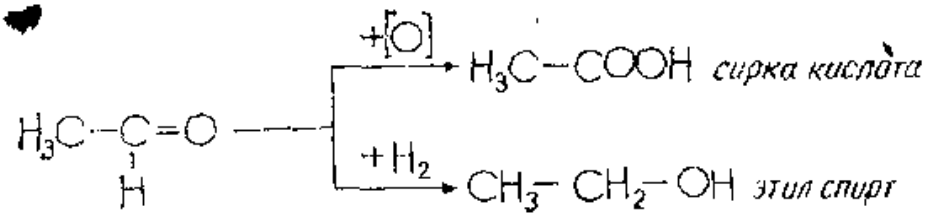

*2-хлорпропен* *2,2-дихлорпропан*

2. **Сувни бириктириш реакцияси.** Бу реакцияни 1881 йилда рус олими Кучеров кашф этади, шунинг учун ҳам бу реакция Кучеров реакцияси дейилади. Реакция симоб тузларининг каталитик таъсирида боради:

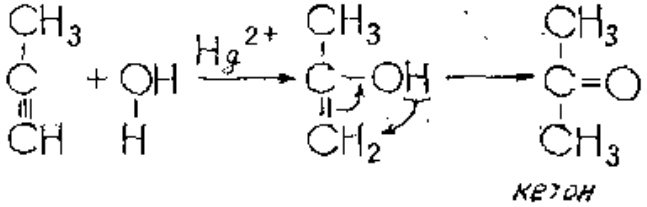



Оралиқ маҳсулоти — винил спирти турғун бўлмаган бирикма бўлиб, шу онда ёқ сирка альдегидга изомерланади.

Бу реакция муҳим амалий аҳамиятга эга, чунки ҳосил қилинган сирка альдегид техникада сирка кислота, этил спирт ва бошқа бир қатор бирикмаларни олишда кўп миқдорда сарфланади.

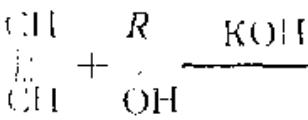



1887 йилда Эльтеков қоидаси вужудга келди. Бу қоидага биноан қўш боғ тутган углероддаги гидроксил группа турғун эмас, шунинг учун молекулада қуйидагича қайта қурилиш содир бўлади:



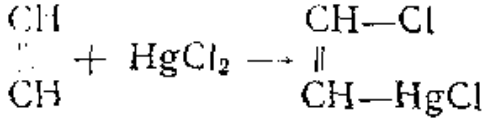

Кўриниб турибдики, Кучеров реакцияси ёрдамида фақат альдегидларни эмас, балки кетонларни ҳам ҳосил қилиш мумкин.

3. **Спиртларни бириктириш реакцияси** (Фаворский реакцияси).



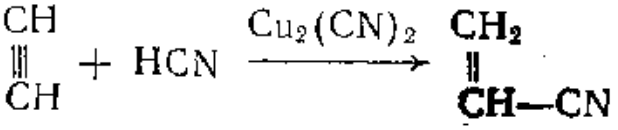
винил эфири, винилалкил эфири ёки алкоксивинил.

4. **Оғир металлар хлорли тузларини бириктириш реакцияси.**



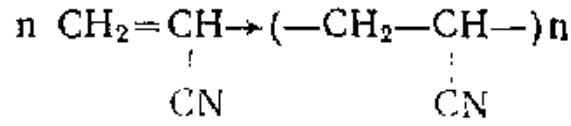
Бу реакцияни биринчи бўлиб академик Несмеянов кўрсатиб берди, шунинг учун бу реакция Несмеянов реакцияси дейилади.

5. **Водород цианидни бириктириш реакцияси.**



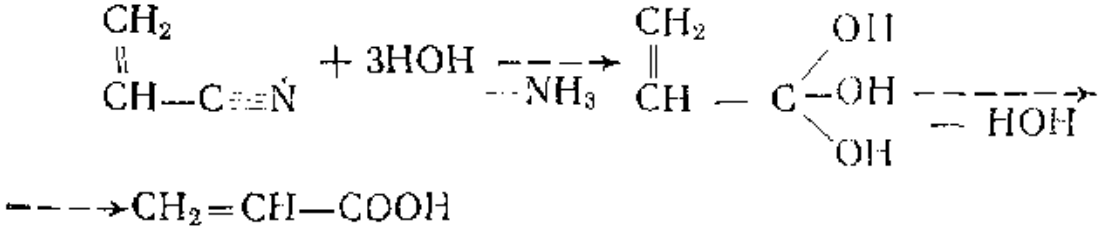
акрил кислота нитрили ёки акрилонитрил.

Бу модда халқ хўжалигида катта аҳамиятга эга, айниқса, сополимерлар олишда кенг ишлатилади. Акрилонитрилни полимерласак нитрон (полиакрилонитрил) деб аталадиган полимер ҳосил бўлади:



*нитрон (синтетик тола)*

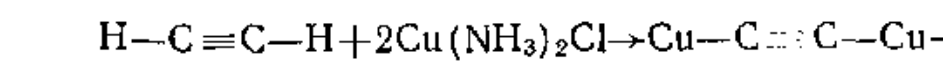
Акрилонитрил гидролизланганда акрил кислота ҳосил бўлади:



*акрил кислота*

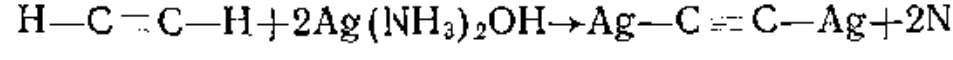
## Б. Металлорганик бирикмалар ҳосил қилиш реакциялари

Уч боғ билан боғланган углерод атомларига бириккан водород атомлари металл билан алмашиниш хусусиятига эга. Масалан, мис (I)-хлориднинг аммиакли эритмасидан ацетилен ўтказилса, мис ацетилениднинг қизил-қўнғир чўкмаси тушади:

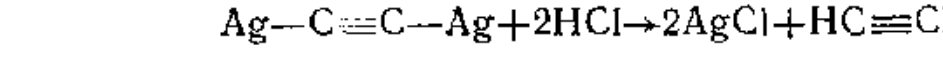


Қуруқ мис ацетиленид портлаш хоссасига эга. У кислота билан осон парчаланади.

Шунингдек кумуш оксиднинг аммиакли эритмасидан ацетилен ўтказилса, кумуш ацетилениднинг чўкмаси ҳосил бўлади:



Кумуш ацетиленид мис ацетиленидга нисбатан ҳам осон портлайди. Уни кислота ёрдамида қуйидагича парчаланади:



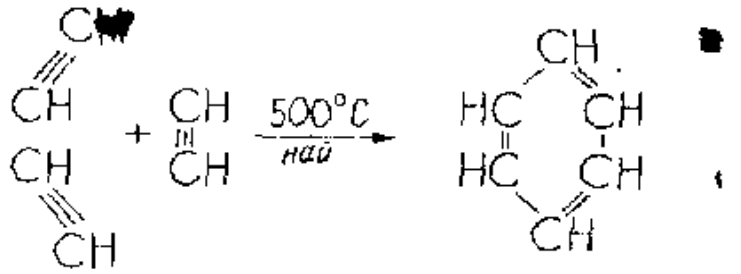
Ацетилен молекуласидаги водородларни натрий металига ҳам алмаштириш мумкин.

Юқоридаги реакциялар уч боғ тутган углероддаги водород учун сифат реакция ҳисобланади.

### В. Полимерланиш реакциялари

Алкинлар полимерланиш реакцияларига осон киришади. Шароитга қараб циклик полимерланиш ва очиқ занжирли полимерланиш содир бўлади.

Циклик полимерланишни 1860 йили француз олими Бертло ацетилен билан ўтказиб бензол олишга муваффақ бўлади:



Ацетилен гомологларининг ҳам уч молекуласи полимерланиб бензол гомологларини ҳосил қилиши аниқланди:

$$3HC\equiv C-CH_3 \xrightarrow{H_2SO_4} C_6H_3(CH_3)_3$$

*триметилбензол (мезитилен)*

Ацетилендан бензол ҳосил қилиш реакциясини кейинчалик Зелинский ва Казанский чуқур ўрганди ва 75% гача бензол ҳосил қилишга муваффақ бўлди.

Инглиз олими Ньюленд ва унинг шогирдлари очиқ занжирли полимерланишни ўрганиб икки молекула ацетилендан винилацетилен ҳосил қилдилар. Бунинг учун ацетилен 80°С да мис (I)-хлорид ва аммоний хлориднинг хлорид кислотадаги эритмасидан ўтказилди:

$$H-C\equiv C-H + H-C\equiv C-H \rightarrow H_2C=CH-C\equiv CH$$

*винилацетилен*

Бу реакция катта амалий аҳамиятга эга, чунки винилацетиленга водород хлоридни таъсир эттирилганда хлорпрен ҳосил бўлади:

$$H_2C=CH-C\equiv CH + HCl \rightarrow H_2C=CH-\underset{Cl}{C}=CH_2$$

Хлорпрен эса синтетик каучук ишлаб чиқаришда мономер сифатида ишлатилади.

## Г. Изомерланиш реакциялари

Ацетилен углеводородлар изомерланиш реакцияларига учрайди, бунда молекуладаги уч боғ силжийди ёки иккита қўш боғга айланиб қолади. Масалан:

$$CH_3—CH_2—C\equiv CH \longrightarrow CH_3—C\equiv C—CH_3$$

$$(CH_3)_2CH—C\equiv CH \longrightarrow (CH_3)_2C=C=CH_2$$

Изомерланиш процессини А. Е. Фаворский кашф этган бўлиб, бу процесс, асосан, углеводородлар катализатор иштирокида қиздирилганда содир бўлади.

Реакция ўювчи натрийнинг спиртдаги эритмаси иштирокида олиб борилганда молекуладаги уч боғ занжирнинг учидан ўртасига ўтади:

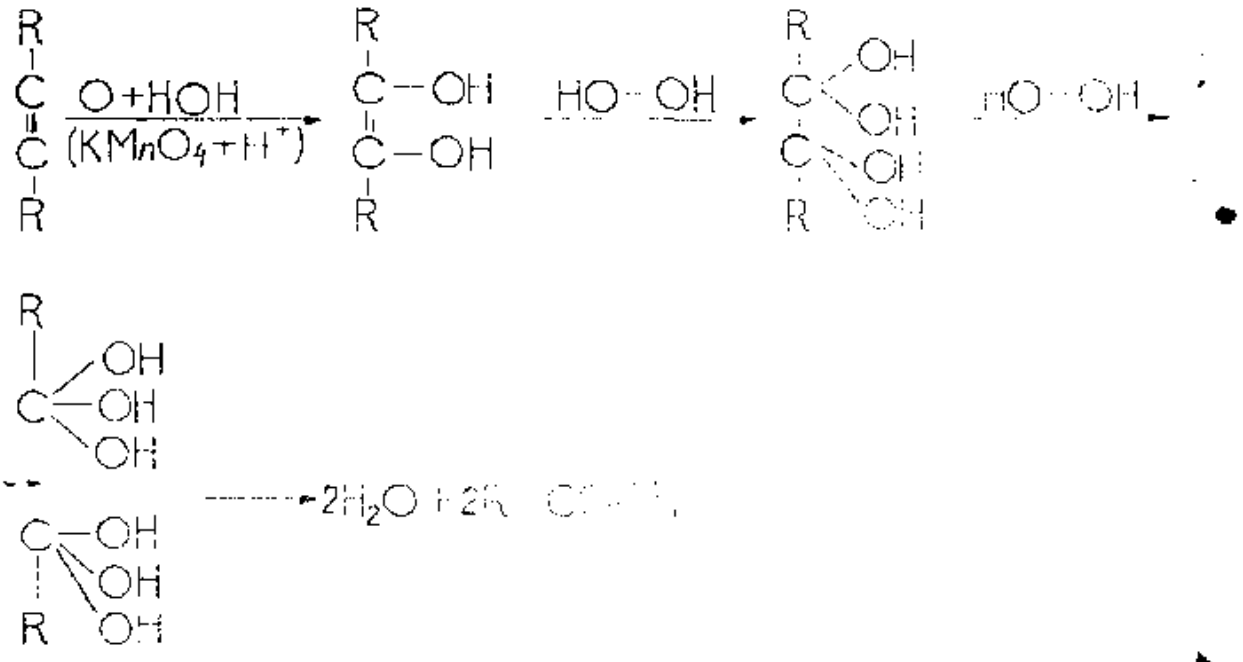
$$CH_3—CH_2—C\equiv CH \xrightarrow{NaOH} CH_3—C\equiv C—CH_3$$

Катализатор сифатида натрий метали ишлатилганда уч боғ занжирнинг ўртасидан учига ўтади ва ацетиленид ҳосил бўлади:

$$CH_3—C\equiv C—CH_3 + Na \longrightarrow CH_3—CH_2—C\equiv C—Na + H$$

## Д. Оксидланиши

Ацетилен углеводородлар этилен қатори углеводородлар каби осон оксидланади. Улар кучли оксидловчилар таъсирида оксидланганда занжир уч боғ бор жойдан узилади ва кислородли органик бирикмалар ҳосил бўлади:



## Айрим намояндалари

Ацетилен углеводородлар орасида ацетилен энг муҳим аҳамиятга эга.

**Ацетилен** — рангсиз газ, соф ҳолда салгина эфир ҳидига эга, техник усулда олинадиган ацетилен қўланса ҳидли бўлади. Ацетилен тутаб ёнади. Ёнганда жуда юқори температура (3000° гача) беради. Шунинг учун техникада автоген пайвандлаш ва металл қирқишда кенг ишлатилади.

Ацетилен ҳаво билан бирикиб, портловчи аралашма ҳосил қилади.

Ацетилен пропаргил спирт, этилен, винил хлорид, дихлорэтилен, бензол, сирка альдегид олишда ишлатилади.

Булардан ташқари, ацетилендан акрилонитрил, винил ацетат, винил ацетилен олинади. Акрилонитрил бутадиен нитрил каучук ва нитрон тола олишда, винилацетат поливинилацетат ва поливинил спирт олишда, винилацетилен эса хлорпрен каучук синтез қилишда ишлатилади.

### *ДИЕН УГЛЕВОДОРОДЛАР, АЛКАДИЕНЛАР*

Умумий формуласи $C_nH_{2n-2}$ билан ифодаланади.

Молекуласида иккита қўш боғ сақлаган тўйинмаган углеводородлар диен углеводородлар ёки алкадиенлар дейилади. Қўш боғларининг жойлашишига қараб алкадиенлар қуйидаги уч турга бўлинади:

I. *Кумуляцияланган ёки туташган диенлар.* Бу тур диенларда иккала қўш боғ ҳам битта углерод атомига бириккан бўлади. Уларнинг биринчи вакили $CH_2=C=CH_2$ аллен деб аталгани учун, кўпинча, кумуляцияланган диенлар аллен углеводородлар деб ҳам аталади.

II. *Конъюгирланган диенлар ёки оралатма қўш боғли диенлар.* Бу тур диенларда иккита қўш боғ орасида битта оддий боғ жойлашган бўлади. Масалан, $CH_2=CH-CH=CH_2$ дивинил.

III. ***Ажратилган қўш боғли диенлар.*** Бу тур диенларда иккита қўш боғ икки ва ундан ортиқ оддий боғ билан ажратилган бўлади:

$$>C=C-(CH_2)_n-C=C<$$

**Номенклатураси.** Халқаро ўринбосарли номенклатура билан аталганда диенлар тўйинган углеводородларнинг ҳосиласи деб қаралади, қўш боғларнинг ўрни қўш боғ тутган углерод атомининг номери билан кўрсатилади ва алканларнинг номи охиридаги **-н** ўрнига **-диен** сўзи қўшиб ўқилади. Баъзан диенлар тарихий номенклатура билан аталади. Қуйида баъзи диенларнинг тарихий, *рационал ва халқаро ўринбосарли номенклатуралар бўйича аталиши* келтирилган:

| | Тарихий номенклатура | Рационал номенклатура | Халқаро ўринбосарли номенклатура |
|---|---|---|---|
| $H_2C=C=CH_2$ | аллен | ––––– | *1,2-пропадиен* |
| $H_2C=CH-CH=CH_2$ | эритрен | дивинил | *1,3-бутадиен* |
| $H_2C=CH-CH_2-CH_2-CH=CH_2$ | ––––– | диаллил | *1,5-гексадиен* |

**Диен углеводородларнинг физикавий ва химиявий хоссалари.** Диен углеводородларнинг физикавий хоссалари 13-жадвалда келтирилган.

Кумуляцияланган ва ажратилган диенлар химиявий хоссалари жиҳатидан алкенларга яқин. Улар бириктириш реакцияларига алкенлар каби осон киришадилар. Масалан,

$$CH_2=C=CH_2+Br_2\rightarrow CH_2(Br)-C(Br)=CH_2+Br_2\rightarrow CH_2(Br)-C(Br)(Br)-CH_2(Br)$$

*1,2,2,3-тетрабромпропан*

Гексадиен-1,5 га водород бромиднинг бирикиши ҳам шунга ўхшаш боради:

$$CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH=CH_2+HBr\rightarrow CH_3-CH(Br)-CH_2-$$

$$-CH_2-CH=CH_2+HBr\rightarrow CH_3-CH(Br)-CH_2-CH_2-CH(Br)-CH_3$$

*2,5-дибромгексан*

*Оралатма қўш боғли диенларнинг химиявий хоссалари* билан батафсил танишиб чиқамиз, чунки улар, биринчидан, *баъзи бир хоссалари жиҳатидан олефинлардан кескин фарқ қилади*, иккинчидан, бу тур диенларнинг баъзи бирлари каучук ишлаб чиқаришда дастлабки модда сифатида катта аҳамиятга эга.

Оралатма қўш боғли диенларнинг реакцияга киришиш қобилияти ажратилган диенларга нисбатан кучли бўлиб, уларда бирикиш реакциялари ўзига хос боради. Масалан, 1,3-бутадиенга хлор таъсир эттирсак, у ёнма-ён турган қўшни углерод атомларига эмас, балки углерод занжирининг четкаларидаги углерод атомларига бирикади, бунда иккала қўш боғ узилиб, илгари оддий боғ жойлашган ўринда битта қўш боғ ҳосил бўлади:

$$H_2C=CH-CH=CH_2+Cl_2\rightarrow CH_2(Cl)-CH=CH-CH_2(Cl)$$

13-жадвал

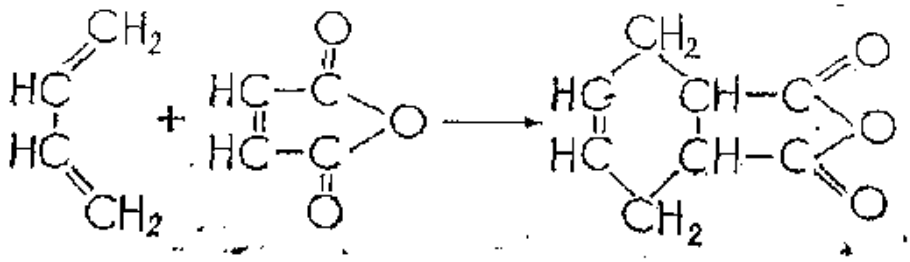
**Диен углеводородларнинг физикавий хоссалари**

| Эмпирик формуласи | Тузилиши | Номи | Суюкланиш температураси °С | Қайнаш температураси, °С | Зичлиги $d_4^{20}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_3H_4$ | $CH_2=C=CH_2$ | Пропадиен | —136,1 | —34,3 | 0,662 (қайн. температурасида) |
| $C_4H_6$ | $CH_3-CH=C=CH_2$ | 1,2-Бутадиен | — | +10,3 | 0,676 (0° да) |
| | $CH_2=CH-CH=CH_2$ | 1,3-Бутадиен | 113 | —4,5 | 0,650 (—6° да) |
| $C_5H_8$ | $CH_3-CH_2-CH=C=CH_2$ | 1,2-Пентадиен | — | +44,7 | 0,690 |
| | $CH_3-CH=CH-CH=CH_2$ | 1,3-Пентадиен | —87,5 | +42,0 | 0,683 (15°С да) |
| | $CH_3-CH=C=CH-CH_3$ | 2,3-Пентадиен | — | +49,0 | 0,702 |
| | $CH_2=CH-CH_2-CH=CH_2$ | 1,4-Пентадиен | —148,3 | +26,1 | 0,661 |
| | $CH_3-C(CH_3)=C=CH_2$ | 3-метил-1,2-бутадиен | — | +40,5 | 0,688 |
| | $CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2$ | 2-метил-1,3-бутадиен | —120 | +34,1 | 0,685 (16°С да) |

Бутадиеннинг жуда оз қисмигина хлорни алкенлар каби бириктиради:

$$H_2C=CH-CH=CH_2+Cl_2 \rightarrow \underset{Cl}{CH_2}-\underset{Cl}{CH}-CH=CH_2$$

**Дильс-Альдер реакцияси.** 1,3-Диенлар хона температурасида ёки кучсиз қиздирилганда акролеин, малеин ангидрид, винил хлорид, винил эфирлар сингари кўпгина тўйинмаган бирикмалар билан осон реакцияга киришиб, 1,4-бирикиш маҳсулотларини ҳосил қилади. Масалан:



Дильс ва Альдер томонидан очилган бу реакция диен углеводородларни сифат ва миқдорий жиҳатдан аниқлашда, шунингдек, олти аъзоли ҳалқа тутган турли хил бирикмаларни синтезлашда кенг ишлатилади.

Оралатма қўш боғли диенларда бириктириш реакциясининг ўзига хос боришини бу диенларнинг электрон тузилиши билан тушунтирилади (91-бетга қ.).

Оралатма қўш боғли диенларнинг иккинчи жуда муҳим хусусияти — уларнинг ниҳоятда осон полимерланишидир. Полимерланиш жараёнида ҳар бир диен молекуласидаги иккала қўш боғ узилиб, молекулалар биринчи ва тўртинчи углерод атомлари ёрдамида бирикади ва каучук хоссасига эга бўлган жуда узун занжирли бирикма ҳосил бўлади. Бунда дастлабки молекуладаги $C_2$ ва $C_3$ орасида бўлган оддий боғ ўрнида қўш боғ ҳосил бўлади:

$$\overset{1}{\phantom{1}}\quad\overset{2}{\phantom{2}}\quad\overset{3}{\phantom{3}}\quad\overset{4}{\phantom{4}}$$
$$\ldots\ldots -CH_2=CH-CH=CH_2+CH_2=CH-CH=CH_2+$$
$$+CH_2=CH-CH=CH_2+\ldots\rightarrow\ldots-\overset{1}{CH_2}-\overset{2}{CH}=\overset{3}{CH}-\overset{4}{CH_2}-CH_2-$$
$$-CH=CH-CH_2-CH_2-CH=CH-CH_2-\ldots \text{ ёки}$$

$$nCH_2=CH-CH=CH_2 \xrightarrow{полимерланиш} (-CH_2-CH=CH-CH_2-)_n$$

Бу типдаги полимерланиш синтетик каучук ишлаб чиқаришнинг асосини ташкил этгани учун муҳим халқ хўжалик аҳамиятига эга.

## ЮҚОРИ МОЛЕКУЛЯР БИРИКМАЛАР

Юқори молекуляр бирикмалар химияси кейинги йилларда жуда тез суръатлар билан ривожланиб бормоқда. Улар табиатда кенг тарқалган бўлиб биополимерлар деб аталади. Оқсиллар, полисахаридлар, нуклеин кислоталар шулар жумласига киради. Шунингдек турмуш, техника, қишлоқ хўжалиги, медицина ва бошқа соҳаларда кенг миқёсда ишлатиладиган ҳамда синтетик йўл билан олинадиган пластик массалар, синтетик толалар, каучуклар, ион алмаштирувчи смолаларнинг барчаси юқори молекуляр бирикмалардир. Юқори молекуляр бирикмалар п о л и м е р моддалар деб аталади. Бир неча минг молекулалари ўзаро бирикиб, полимерлар ҳосил қиладиган қуйи молекуляр бирикмалар м о н о м е р л а р дейилади. Полимер моддаларнинг молекуляр массаси жуда катта бўлиб, бир неча мингдан бир неча миллионгача бўлади. Синтетик полимерлар полимерланиш ва поликонденсатланиш реакциялари орқали синтез қилинади.

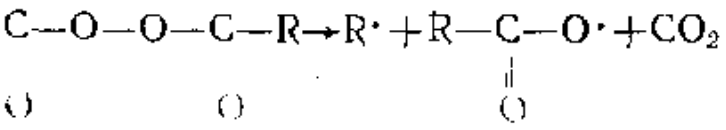
Полимерланиш бир қанча мономер молекулаларининг ўзаро химиявий бирикиб полимер молекуласини ҳосил қилиш процессидир. Бу процесда полимердан ташқари ҳеч қандай атом ёки атомлар группаси ҳосил бўлмайди. Алкенлар, винил типидаги алкенилгалогенидлар, оддий ва мураккаб винил эфирлар, $\alpha$, $\beta$ — тўйинмаган кислоталарнинг нитриллари, 1,3-бутадиен қатори бирикмалари, алкинлар ва альдегидлар полимерланиш хусусияти бўлган мономер моддалардир. Уларнинг полимерланишини тегишли мавзуларда кўриб чиқамиз.

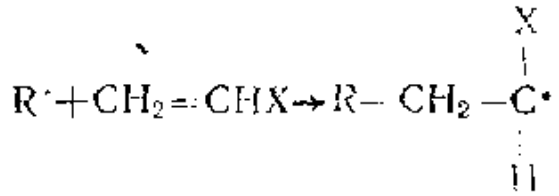
Поликонденсатланиш реакцияларида полимернинг ҳосил бўлиши мономерлардаги функционал группаларнинг реакцияга киришуви туфайли амалга ошади ва реакция натижасида полимердан ташқари сув, водород хлорид, аммиак сингари қуйи молекуляр моддалар ажралиб чиқади. Поликонденсатланиш реакцияларига мисол қилиб найлон, энант ва лавсаннинг олиниш реакцияларини кўрсатиш мумкин.

Полимерланиш тезлигига кўра занжирли ва босқичли бўлади. Кўпгина синтетик полимерлар занжирли полимерланиш асосида ишлаб чиқарилади. Ҳар қандай занжирли полимерланиш уч босқичдан; биринчи — актив марказнинг ҳосил бўлиши (инициирлаш); иккинчи — занжирнинг ўсиши; учинчи — занжирнинг узилишидан иборат. Биринчи босқич асосий босқич бўлиб, у анча энергия талаб қилади ва шунинг учун ҳам иккинчи ва учинчи босқичларга нисбатан секин боради. Актив марказни реакцияга киришиш қобилияти жуда юқори бўлган эркин радикаллар ёки ион (катион ва анион) лар ҳосил қила олади. Шунга кўра *радикал* полимерланиш, *катионли* полимерланиш ва *анионли* полимерланиш бўлади.

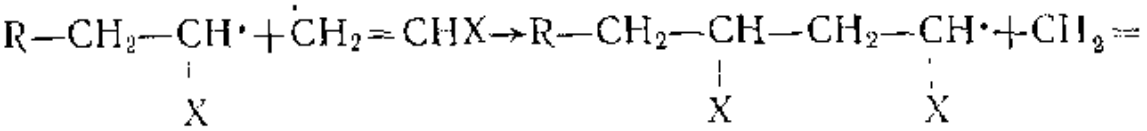
**Радикал полимерланиш.** Бу полимерланишнинг биринчи босқичида эркин радикаллар ҳосил бўлади. Эркин радикаллар инициатор (пероксид, азо- ва диазобирикма, персульфат) ларнинг парчаланиши ҳамда турли нурлар таъсири натижасида ҳосил бўлади ва у тўйинмаган мономер молекуласи билан реакцияга киришади.

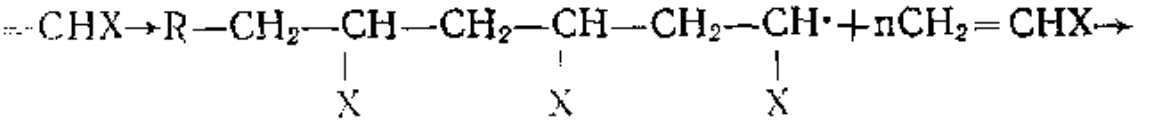
Натижада, қўш боғ узилиб, жуфтлашмаган электрон тутган янги бошланғич эркин радикал (ўса оладиган актив марказ) ҳосил бўлади. *Масалан:*

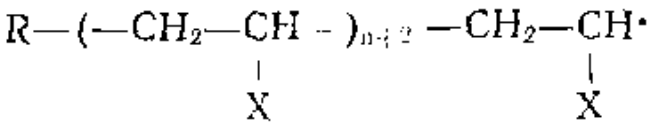




Иккинчи босқичда ҳосил бўлган актив марказ мономер молекулалари билан бирин-кетин бирикиб, занжирли макрорадикалга айланади:



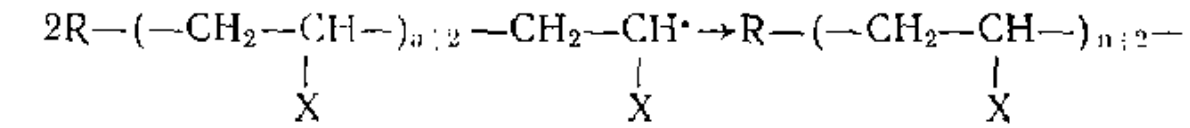


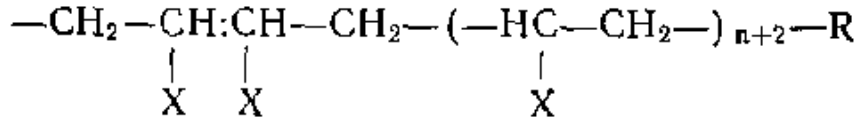


*макрорадикал*

Кўриниб турибдики занжирнинг ўсиши мономер қўш боғи битта электрончининг эркин радикал электронига бирикиши ва янги эркин радикалнинг ҳосил бўлиши билан борар экан.

Учинчи босқичда макрорадикалнинг ўсаётган занжири турли *химиявий реакциялар ёрдамида узилади. Масалан, иккита ўсиб* бораётган макрорадикаллар ўзаро тўқнашганда бир-бири билан бирикиб, битта макромолекулани ҳосил қилади:





**Катионли полимерланиш.** Катионли полимерланишда актив марказнинг ҳосил бўлиши ва ўсиши карбкатион ҳисобига амалга оширилади. Карбкатион, ўз навбатида, кучли протонли ва апротонли кислоталар ҳамда бошқа катализаторлар иштирокида ҳосил бўлади. Катионли полимерланиш учун нисбатан барқарор карбкатионлар ҳосил қиладиган мономерлар, масалан, изобутилен, стирол ва бошқалар олинади. Катализатор сифатида Льюис кислоталари ($BF_3$, $AlCl_3$, $TiCl_4$, $SnCl_4$) ишлатилади. Полимерланиш тезлигини ошириш учун системага сокатализатор (сув, минерал кислота ва бошқалар) ҳам қўшилади.

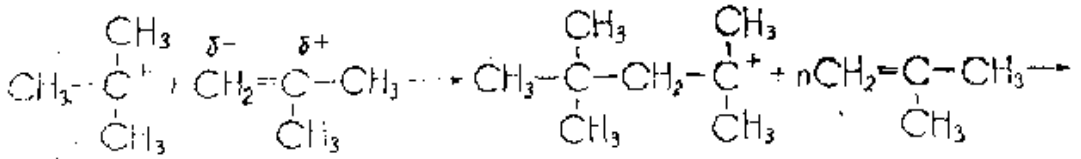
Биринчи босқичда катализатор билан сокатализатор ўзаро реакцияга киришиб, протон ажратиб чиқаради. Протон эса мономер молекуласи билан бирикиб карбкатионни ҳосил қилади:

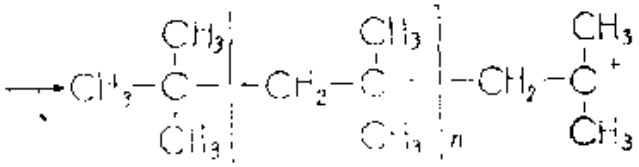
$$BF_3 + H_2O \rightarrow H^+ + BF_3OH$$

$$CH_2=\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}-CH_3 + H^+ \rightarrow H_3C-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{\overset{\displaystyle +}{C}}}-CH_3$$

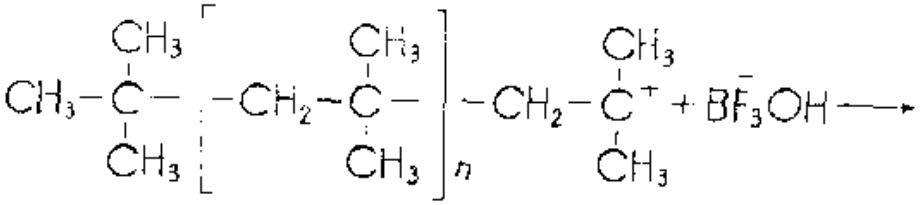
*карбкатион*

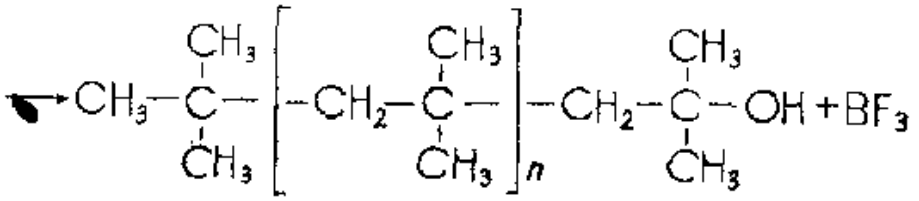
Иккинчи босқичда карбкатионга мономер молекулаларининг бирин-кетин бирикишидан занжир ўса бориб, макрокатион ҳосил бўлади:





Учинчи босқичда занжирнинг узилиши макрокатионга $\bar{B}F_3OH$ анионнинг бирикиши ёки макрокатиондан протоннинг ажралиши ҳисобига содир бўлади. Масалан:





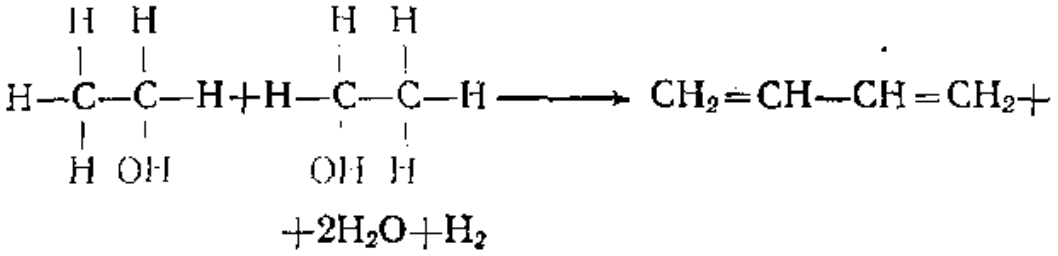
**Анионли полимерланиш.** Анионли полимерланишда актив марказ сифатида карбанион ҳосил бўлади. Карбанионлар эса, ўз навбатида, мономерга катализаторларнинг таъсирида ҳосил бўлади. Бундай катализаторлар сифатида асослар, ишқорий металлар, уларнинг амид ва гидридлари ишлатилади.

*Анионли полимерланишда мономерлар сифатида* қўш боғ билан боғланган углерод атоми электроноакцептор ўринбосарлар (карбоксил, нитрил, нитро- ва винилгруппалар) тутган этиленнинг ҳосилалари олинади. Анионли полимерланиш ҳам катионли полимерланиш каби уч босқичда боради.

## Айрим намояндалари

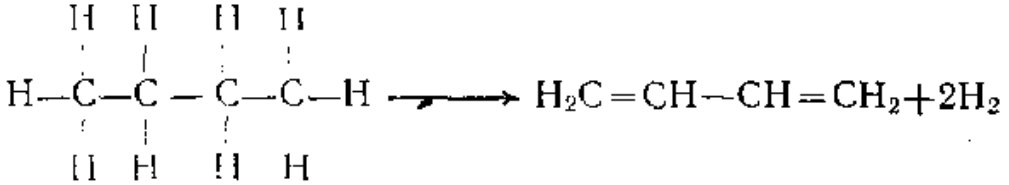
**Синтетик каучуклар.** Синтетик каучук ишлаб чиқариш икки босқичда боради: а) каучукогенни олиш; б) каучукогенни полимерлаш. Каучукогенни полимерлаш ҳар хил усуллар билан амалга оширилади. Масалан, синтетик бутадиен каучукни ҳосил қилишда бутадиен молекулалари натрий метали катализаторлигида полимерланади. Қуйида биз баъзи бир каучукогенлар ва улар асосида олинадиган каучуклар билан танишамиз.

**1,3-бутадиген (эритрен) ёки дивинил** $C_4H_6$. Оддий шароитда газ ҳолидаги модда (қайнаш температураси — 4°) бўлиб, Иттифоқимизда каучук олиш учун жуда кўп миқдорда ишлатилади. У саноат миқёсида академик С. В. Лебедев усули билан спиртдан олинади. Бунинг учун этил спиртнинг буғлари қиздирилган катализатор ($Al_2O_3$ ва $ZnO$) устидан ўтказилади. Бунда содир бўладиган реакцияларни қуйидаги умумий тенглама билан ифодалаш мумкин:



$$+2H_2O+H_2$$

1,3- бутадиен олишнинг иккинчи муҳим усули бутанни дегидрогенлашдир:



Ҳосил қилинган 1,3- бутадиен натрий метали таъсирида полимерланиб, каучукка айлантирилади (натрийбутадиен каучук — СКБ). СКБ ни ҳосил бўлиш реакциясини умумий тарзда қуйидагича ифодалаш мумкин:

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

СКБ

*Аслида полимерланиш процессида 1,3-бутадиен молекулалари* бир-бири билан фақат 1,4- ҳолатларда бирикмай, балки 1,2- ҳолатларда ҳам, шунингдек битта молекула 1,2-, бошқаси 1,4- ҳолатда реакцияга киришиши мумкин.

**Изопрен ёки 2-метил-1,3- бутадиен** $C_5H_8$ $\overset{1}{C}H_2=\overset{2}{C}(CH_3)-\overset{3}{C}H=\overset{4}{C}H_2$.

Оддий шароитда +37°С да қайнайдиган суюқлиқ, табиий каучук қуруқ ҳайдалганда ҳосил бўлади.

Изопрен ҳам худди 1,3- бутадиен каби полимерланиб, изопрен каучукни ҳосил қилади. Реакцияни умумий тарзда шундай ифодалаш мумкин:

$$n CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2 \longrightarrow (-CH_2-C(CH_3)=CH-CH_2-)_n$$

Ҳосил бўлган полимер ўз тузилиши бўйича табиий каучукка жуда ўхшашдир.

Ҳозирги вақтда каучукогенларни арзон нефть маҳсулотларидан олиш йўлга қўйилмоқда. Нефтни крекинглаш процессида бошқа маҳсулотлар билан бир қаторда пропилен ва изобутилен ҳосил бўлади. Уларни чумоли альдегиди билан конденсатлаб каучукогенлар олинмоқда. Масалан:

$$CH_2=CH-CH_3+O=CH_2 \rightarrow H_2O+CH_2=CH-CH=CH_2$$

$$CH_2=C(CH_3)-CH_3+O=CH_2 \rightarrow H_2O+CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2$$

**Метилизопрен ёки 2,3- диметил- 1,3- бутадиен** $C_6H_{10}$

$$CH_2=C(CH_3)-C(CH_3)=CH_2$$

Оддий шароитда суюқлиқ бўлиб +70°С да қайнайди. У полимерланганда метилизопрен каучук ҳосил бўлади:

$$n CH_2=C(CH_3)-C(CH_3)=CH_2 \rightarrow (-CH_2-C(CH_3)=C(CH_3)-CH_2-)_n$$

*метилизопрен каучук*

**Хлорпрен ёки 2-хлор-1,3- бутадиен** $C_4H_5Cl$, $CH_2=\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}-HC=CH_2$

Саноатда хлорпрен ацетилендан ҳосил қилинади (139-бет). У 1,3- бутадиен ёки изопрен каби полимерланиб, наирит деб аталадиган синтетик каучук ҳосил қилади.

Охирги йилларда **сополимерланиш** реакцияси натижасида ҳосил қилинган синтетик каучуклар кенг қўлланилмоқда. Сополимерланишда оралатма қўш боғли диенлар (масалан дивинил) бошқа тўйинмаган бирикмалар билан полимерланади. Шу тур синтетик каучукларга мансуб бўлган бутадиен нитрил каучук (СКН) қуйидагича ҳосил қилинади:

$$....CH_2=CH-CH=CH_2+CH_2=\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{CH}}+CH_2=CH-CH=$$

$$=CH_2+CH_2=\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{CH}}+....\rightarrow....-\underline{CH_2-CH=CH-CH_2}-\overbrace{CH_2-\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{CH}}-}$$

$$\underline{-CH_2-CH=HC-CH_2}-\overbrace{CH_2-\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{CH}}-}....$$

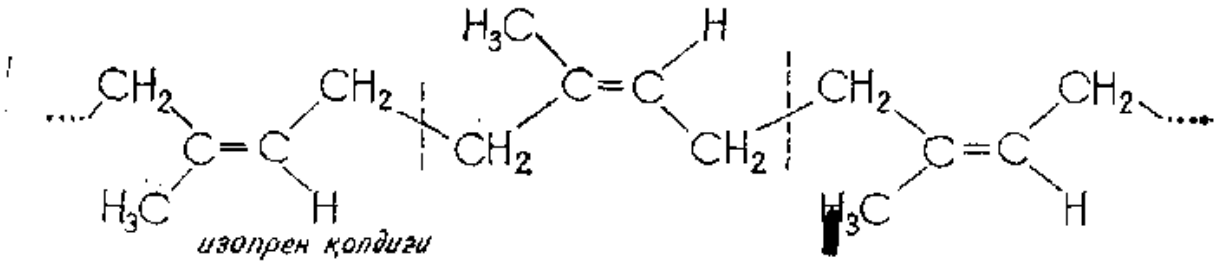
Бутадиен стирол каучук (СКС) ҳам сополимерланиш реакцияси билан олинади. Унинг молекуласида —CN ўрнида —$C_6H_5$ группа бўлади.

Бу усуллар билан олинган синтетик каучуклар табиий каучукка нисбатан бир қанча афзалликларга эга. Масалан, бутадиен стирол каучук (СКС) пишиқлиги, эластиклиги ва ишқаланишга чидамлилиги билан ажралиб туради. У автомобиль шиналари ва камералари, узатиш лентаси ва бошқа буюмлар тайёрлашда қўлланади. Бутадиен нитрил каучук (СКН) эса бензин, керосин ва нефтдан олинадиган ёғларга нисбатан турғунлиги билан ажралиб туради. Ҳозирги вақтда иссиқликка, қуёш нурига ва оксидланишга турғун синтетик каучуклар ишлаб чиқарилмоқда.

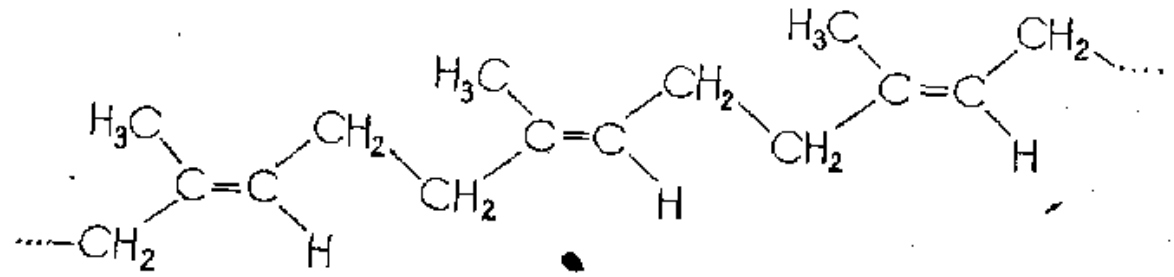
**Табиий каучук** $(C_5H_8)_n$. Табиий каучук баъзи бир тропик дарахтларнинг сутсимон ширасидан олинади. Табиий каучукнинг химиявий тузилиши Гарриес ва Штаудингер томонидан аниқланган. Унинг тузилишини ўрганишда озонланиш реакцияси муҳим роль ўйнади. Озонланиш реакциясини ўрганиш каучук макромолекуласининг кетма-кет уланган изопрен қолдиқларидан тузилганлигини кўрсатди. Табиий каучук молекуляр массаси турлича (50 000 дан 3 000 000 гача) бўлган полимер гомологлар аралашмаси бўлиб, унинг асосий массасини молекуляр массаси бир миллиондан каттароқ бўлган фракциялар ташкил қилади.

Рентгеноструктур анализ усули ёрдамида олиб борилган текши-

ришлар табиий каучукнинг *цис*- 1,4- полиизопрен тузилишига (яъни метилен группалар қўш боғга нисбатан бир томонга жойлашган) эга эканлигини кўрсатди. Шундай қилиб, табиий каучук юқори молекуляр модда бўлиб, унинг чизиқсимон макромолекуласи минглаб изопрен қолдиқларидан тузилган:




Табиий каучукнинг фазовий изомери гуттаперча дейилади, у *транс*- 1,4- полиизопрен тузилишига эга:




Гуттаперча Бразилия, Индонезия, Ҳиндистон ва Малайя ярим оролида ўсадиган айрим ўсимликларнинг ширасидан ажратиб олинадиган ва кўп жиҳатдан каучукка ўхшаш бўлган юқори молекуляр моддадир. У электр симларини қоплашда, елим тайёрлашда ва бошқа мақсадларда ишлатилади.

СССР да табиий каучук кўк-сағиз ва тов-сағиз ўсимликларидан олинади. Лекин бу ўсимликлардан олинадиган каучук халқ хўжалигининг эҳтиёжини тўлиқ қондира олмайди ва жуда қимматга тушади. Шунинг учун ҳам Иттифоқимизда табиий каучук ўрнида ишлатса бўладиган биз юқорида танишган синтетик каучуклар ишлаб чиқилди. Ҳозирги вақтда СССР синтетик каучукнинг ватани бўлиб қолди.

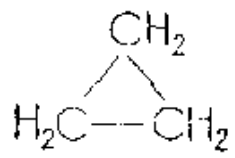
## АЛИЦИКЛИК УГЛЕВОДОРОДЛАР, ЦИКЛОПАРАФИНЛАР. ПОЛИМЕТИЛЕН УГЛЕВОДОРОДЛАРИ

Бу углеводородлар бир неча метилен группаларидан иборат ҳалқаларга эга бўлгани учун **полиметилен углеводородлари** дейилади. Улар алкенларнинг изомери бўлиб $C_nH_{2n}$ умумий формулага эга. Полиметилен углеводородларининг хоссалари парафинларга яқин бўлгани учун улар **циклопарафинлар** ҳам деб аталади.

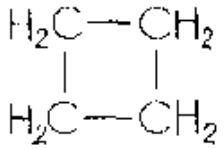
Алициклик бирикмалар химиясининг асосчиси В. В. Марковни-

ков бу бирикмаларни яна «нафтенлар» деб атаган, чунки уларнинг бир қатор вакиллари нефтдан ажратиб олинади.

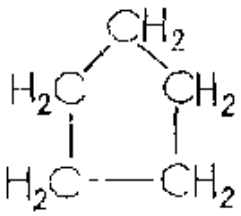
Циклоалканларнинг алоҳида намояндаларини аташ учун шунча углерод сақлаган алканнинг номи олдига «цикло» сўзи қўшиб ўқилади. Масалан, энг оддий циклоалкан — $C_3H_6$ циклопропан, циклоалкан — $C_4H_8$ циклобутан деб аталади ва ҳоказо.



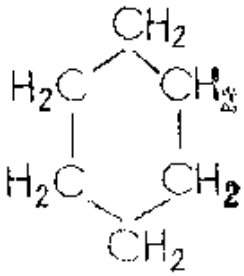
*циклопропан*



*циклобутан*



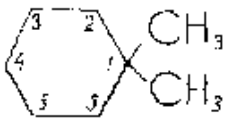
*циклопентан*



*циклогексан*

Циклоалканлар яна таркибидаги метилен группаларнинг сони билан ҳам аталади. Чунончи, циклопропан-триметилен, циклобутан эса тетраметилен деб аталади.

Агар ҳалқада биттадан кўп ўринбосар бўлса, уларнинг турган жойи рақамлар билан кўрсатилади:



*1,1-Диметилциклогексан*

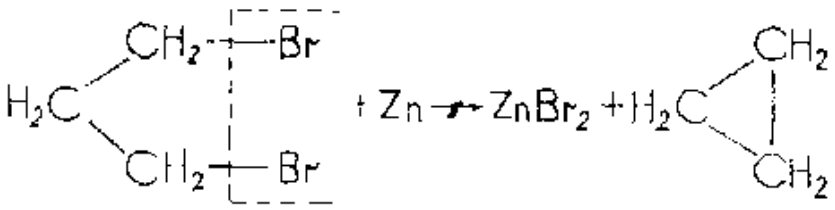


*1,4-Диметилциклогексан*

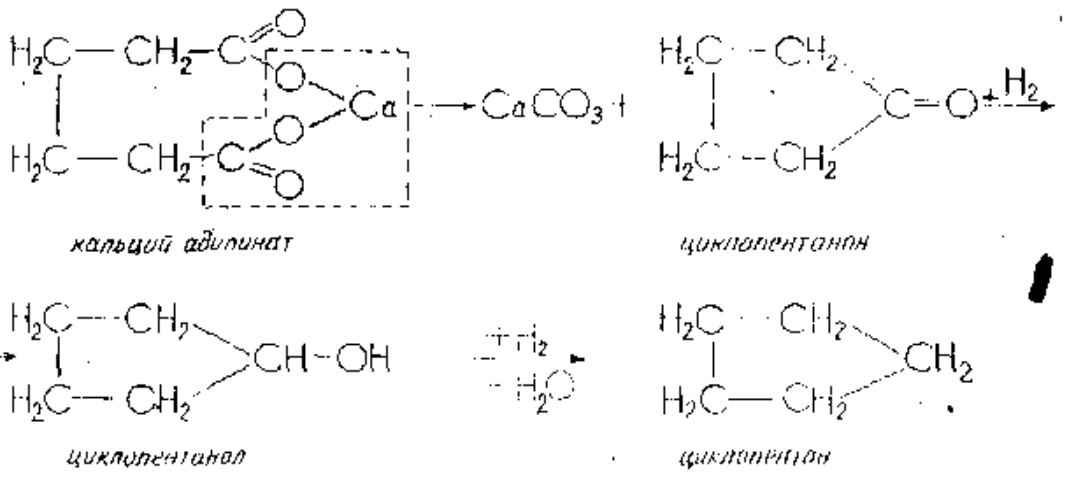
## Табиатда учраши ва олиниш усуллари

Табиатда асосан Кавказ нефти таркибида кўп миқдорда беш ва олти аъзоли циклоалканлар ва уларнинг гомологлари учрайди.

1. Ҳар хил углерод атомларида галоген сақлаган дигалогенҳосилалардан икки атом галогенни тортиб олиш усули:



2. Икки асосли органик кислоталарнинг кальцийли тузларини қуруқ ҳайдаш ва ҳосил бўлган маҳсулотни водород билан тўйинтириш усули:



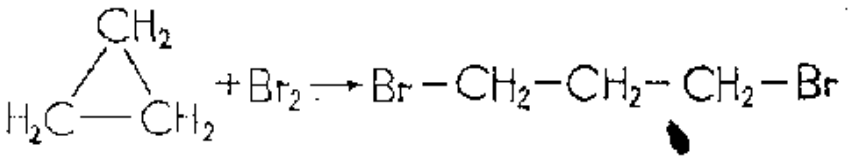

3. Ароматик углеводородларни гидрогенлаш усули:

$$C_6H_6 + 6H \rightarrow C_6H_{12}$$

*бензол* *циклогексан*

**Физикавий хоссалари.** Циклопропан ва циклобутан оддий шароитда — газ, циклопентан — циклооктан — суюқлик ва юқори молекулали намояндалари — қаттиқ моддалардир. Суюқ циклоалканлар сувда эримайди. Кўпгина қутбсиз эритувчиларда яхши эрийди. Циклоалканларнинг қайнаш ва суюқланиш температураси, шунингдек, зичлиги тегишли алканларникидан юқори бўлади.

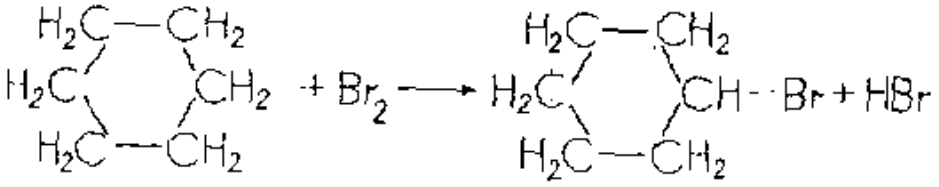
**Химиявий хоссалари.** Реакцияга киришиш қобилияти бўйича циклоалканлар иккита турга бўлинади: А. Биринчи турга циклопропан ва циклобутан киради. Улар ёғ қатори тўйинмаган бирикмалари каби бириктириш реакцияларига киришади. Бириктириш реакциялари ҳалқанинг узилиши билан боради. Масалан, циклопропан галогенни бириктириб олганда ҳалқа узилади ва ёғ қатори дигалогенли ҳосила вужудга келади:



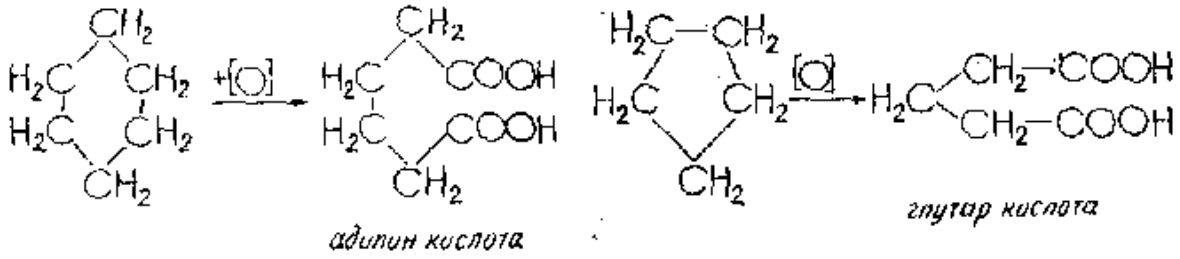
Водород йодид ва водород бромид кислоталарининг бирикиши ҳам ҳалқанинг узилиши билан боради. Шу билан бирга циклопропан ва циклобутан оксидланишга муносабати билан тўйинмаган бирикмалардан, чунончи, этилендан анчагина фарқ қилади. Агар этилен калий перманганат таъсирида уй температурасида шу ондаёқ оксидланса, циклопропан калий перманганат таъсирида жуда секин оксидланади, циклобутан эса бу шароитда амалда оксидланмайди.

Б. Иккинчи турга кирадиган циклопентан ва циклогексан химиявий мустаҳкам моддалар бўлиб, улар алканларнинг хоссасига

эга. Улар учун ҳам ўрин олиш реакциялари характерлидир. Масалан:

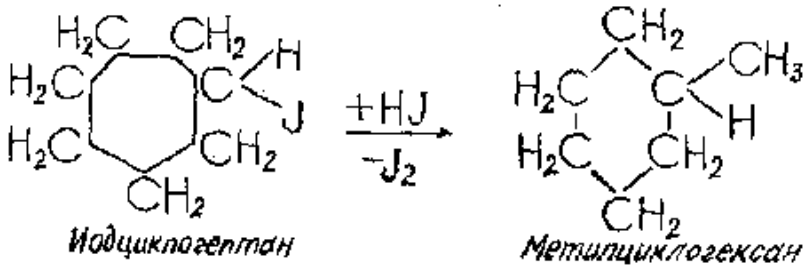


Кучли оксидловчилар (нитрат кислота, катализатор иштирокида ҳаво кислороди) таъсирида қиздирилганда циклопентан ва циклогексанлар оксидланади. Бунда ҳалқа узилиб, молекуласидаги углерод атомлари сони оксидланган циклоалкан углерод атомлари сонига тенг бўлган икки асосли карбон кислоталар ҳосил бўлади:




Циклоалканларнинг юқорида кўрсатиб ўтилган химиявий хоссаларидаги фарқни улар молекуласида бурчак ҳамда торсион кучланишларнинг мавжудлиги ҳамда циклоалкан ҳалқаларининг конформациялари билан тушунтириш мумкин.

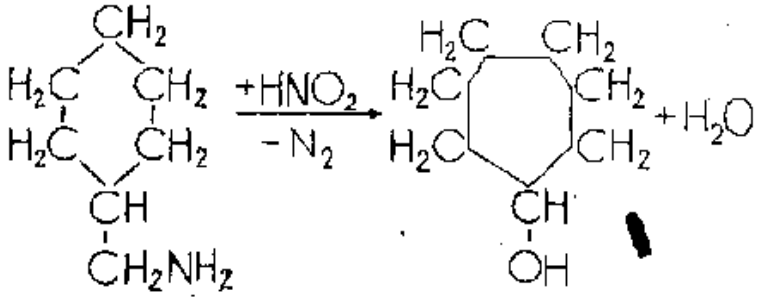
Алициклик бирикмалар учун ҳалқанинг кенгайиши ёки қисқариши билан борадиган реакциялар характерлидир. Масалан, йодциклогептанни водород йодид билан қайтарилса ҳалқанинг қисқариши юз беради:




Бу реакцияда галогенли ҳосиладаги фақатгина йод атоми водородга алмашиниб қолмай, балки ҳалқадаги углерод атомларидан бири ён занжирга ўтади, натижада етти аъзоли ҳалқадан олти аъзоли ҳалқа ҳосил бўлади.

Шунга ўхшаш йодциклогексанга водород йодид таъсир эттириб метилциклопентан олинади.

Алициклик аминларнинг нитрит кислота билан реакцияси ҳалқанинг кенгайиш реакциясига мисол бўла олади:

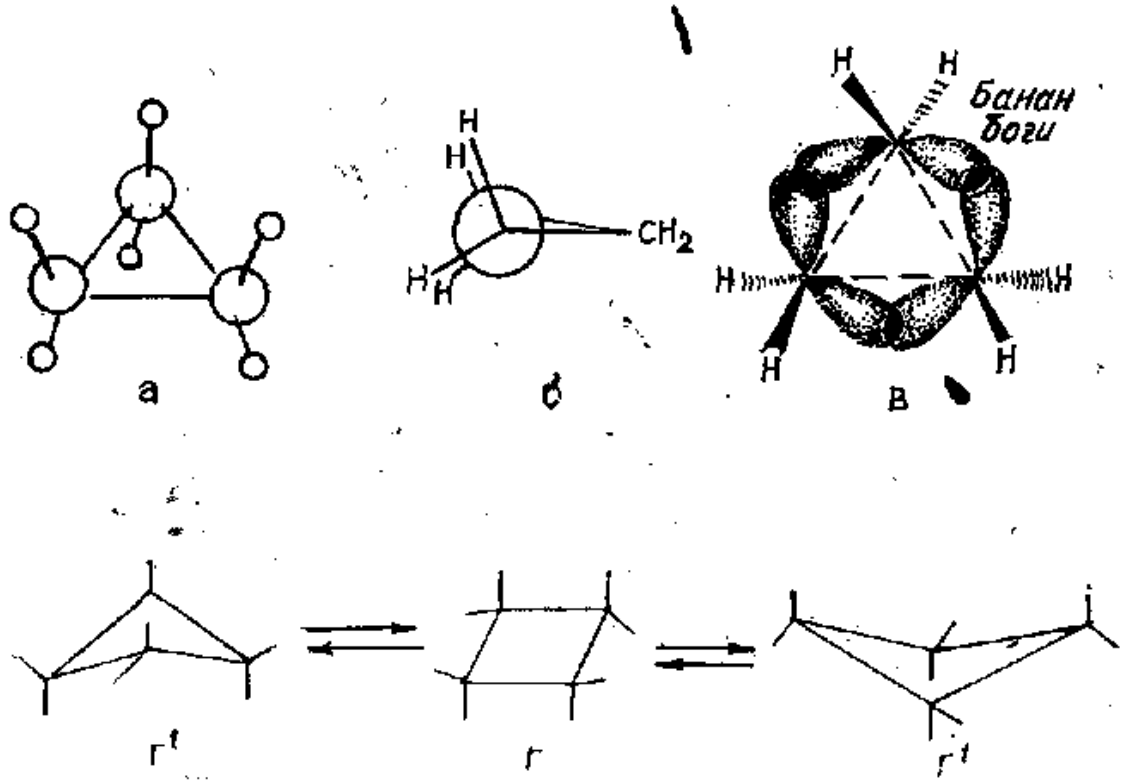



*Аминометилциклогексан* *Циклогептанол*

Алициклик углеводородларни ўрганишда рус ва совет олимларидан В. В. Марковников, Н. Д. Зелинский, Г. Г. Густавсон, Н. М. Кижнер, Н. Я. Демянов, С. С. Наметкин ва бошқалар катта қисса қўшдилар.

### Циклопропан, циклобутан, циклопентан, циклогексан ва уларнинг ҳосилалари

**Циклопропан** — 126,6° да суюқланиб — 34°С да қайнайдиган газ. Наркотик таъсирга эга бўлганлиги туфайли хирургия амалиётида қўлланилади.




*36-расм.* Циклопропан ва циклобутан. Тушунтириш текстда берилган.

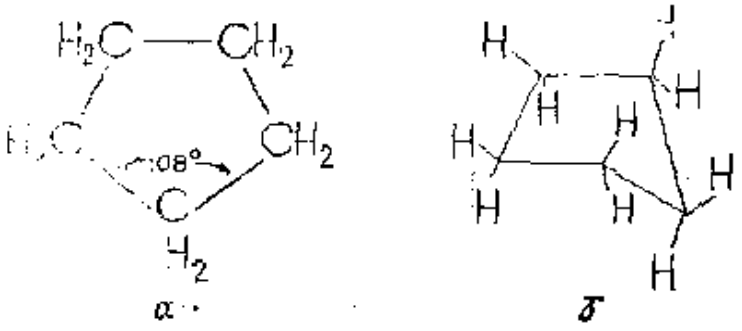
Агар циклопропанга геометрик шакл жиҳатдан қаралса, унинг молекуласи ички валент бурчаклари 60° бўлган тенг томонли уч-бурчак эканлигини кўрамиз. Молекулада ҳамма водород атомлари

тўсилган ҳолатда жойлашган (36-расм, *а*, *б*). Демак, циклопропан молекуласида ҳам бурчак кучланиш (Байер кучланиши), ҳам торсион кучланиш мавжуд. Шу туфайли циклопропан ҳалқаси турғун эмас. У химиявий реагентлар таъсирида осон узилади ва бирикиш реакцияларига киришади.

Циклопропан молекуласида метилен группалар С—С боғлар атрофида айлана олмайди ва шу туфайли циклопропаннинг конформацион изомерлари йўқ. «Циклопропан — бирдан-бир текис циклдир.

Циклопропан ўзига хос электрон тузилишга эга. Узаро итарилиш кучлари туфайли углерод атом орбиталларининг максимал қопланиши ҳалқа юзидан ташқарида, яъни бирикаётган атомлар ядроларини боғловчи тўғри чизиқдан ташқарида амалга ошади (36-расм, *в*). Ҳосил бўладиган С—С боғларни σ- боғлар деб ҳисоблаб бўлмайди. Улар σ- ва π- боғлар оралиғидаги боғлар бўлиб, «банан» ёки τ- боғлар деб аталади.

**Циклобутан** — одатдаги шароитда газ, — 80°С да суюқланади, 12°С да қайнайди.




*37-расм. Циклопентан. Тушунтириш текстда берилган.*

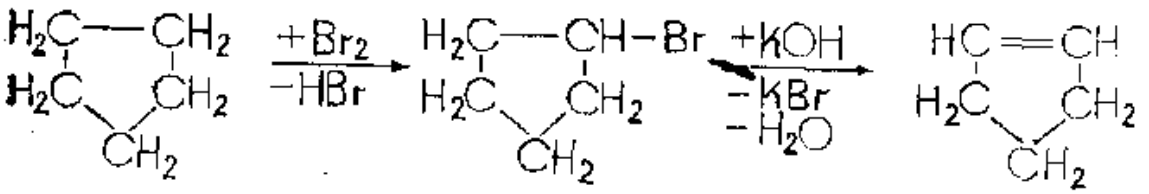
Циклобутан молекуласидаги углеродларнинг валент бурчаклари 90° га тенг, бу эса анчагина бурчак кучланишнинг юзага келишига сабаб бўлади. Бундан ташқари, ҳамма водород атомлари тўсилган ҳолатда жойлашган. Метилен группаларнинг С—С боғи атрофида айланиши ва иккита метилен группаларнинг қолган иккита метилен группалар жойлашган текисликдан ё юқорига, ёки пастга чиқиши ҳисобига циклобутан ҳалқасининг кучланиш бир оз пасайиши мумкин (36-расм, г, $г^1$). Аммо бу ўзаро ўтишларнинг энергетик барьери жуда паст бўлгани учун амалда циклобутан молекуласи бир текисликда ётади деб қаралади. Юқоридаги сабабларга кўра циклобутан молекуласи ички кучланишга эга ва турғун эмас. Химиявий реакцияларда ҳалқа осон узилади ва циклобутан бириктириш реакцияларига киришади.

**Циклопентан** — ҳаракатчан суюқлик, 50°С да қайнайди.

Агар циклопентан молекуласини бир текисликда ётган тўғри бешбурчак деб қаралса, у ҳолда циклопентандаги валент бурчаклар 108° га тенг бўлади, яъни у ҳақиқатда ҳам «нормал» бурчак

109°28′ дан жуда кам фарқ қилади (37-расм, *а*). Шунинг учун ҳам циклопентанда амалда бурчак кучланиши йўқ, деб қаралади. Аммо циклопентан молекуласида торсион кучланиш мавжуддир. Торсион кучланишни камайтириш учун циклопентан молекуласи текис бўлмаган конверт конформацияга ўтади (37-расм, *б*). Конверт конформацияда тўртта углерод атоми бир текисликда бўлиб, бешинчиси бу текисликдан ташқарида жойлашган бўлади. Циклопентандаги мавжуд бешта углероднинг ҳар бири текислик ташқарисида жойланиши мумкинлиги туфайли цикл муттасил тўлқинсимон ҳаракатда бўлади.

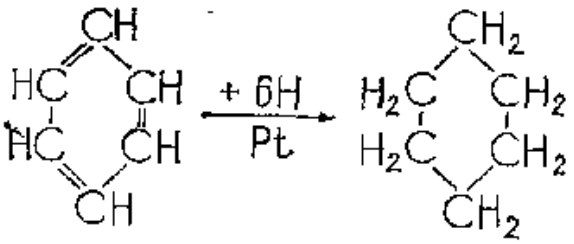
*Беш аъзоли ҳалқа турғун бўлади, шунинг учун ҳам* циклопентан учун ҳалқанинг узилиши билан борадиган реакциялар эмас, **балки ўрин олиш реакциялари характерлидир.** Масалан, циклопентан бром билан ёруғликда ўрин олиш реакциясига киришади. Бунда ҳосил бўлган циклопентил бромидга калий гидроксиднинг спиртдаги эритмаси таъсир эттирилганда циклопентен ҳосил бўлади. Циклопентеннинг хоссалари алкенларга жуда ўхшайди:




*Циклопентан* — *Циклопентил бромид* — *Циклопентен*

Циклопентен ҳалқаси гиднокарп ва хаульмугр кислоталари, аукеинлар каби кўпгина биологик актив бирикмаларнинг асосида ётади.

**Циклогексан** $C_6H_{12}$ 81°С да қайнайдиган жуда барқарор бирикма. Циклогексан Сабатье-Сандеран усули билан 180—250°С да никель ёрдамида бензолни қайтариб ҳосил қилинади. Агар реакция платина катализатори иштирокида сирка кислотада олиб борилса, хона температурасидаёқ бензол қайтарилиб циклогексанга айланиши мумкин:




Шунинг учун ҳам циклогексан кўпинча гексагидробензол деб аталади. Гексагидробензол бензин ҳидига эга.

Кейинчалик Н. Д. Зелинский гексагидробензол 300°С да кукун қилиб майдаланган палладий катализатори иштирокида дегидрогенланиб, яна бензолга ўтишини кўрсатиб берди:

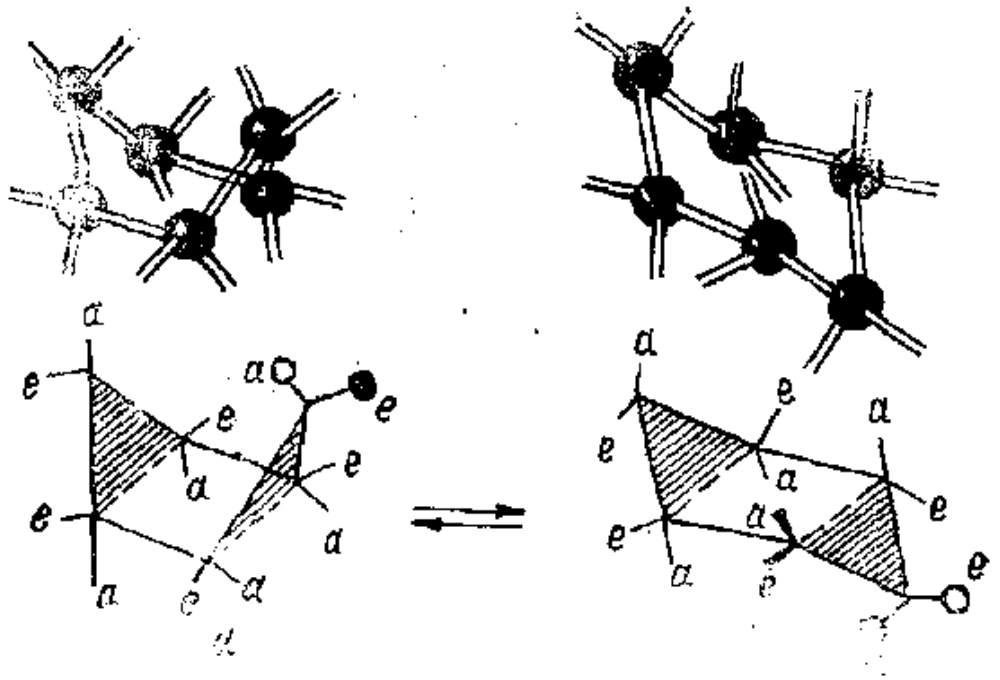
$$C_6H_{12} \longrightarrow C_6H_6 + 6H$$

*циклогексан* *бензол*

Юқоридаги реакция халқ хўжалигида катта аҳамиятга эга бўлган нефтни ароматизациялашда асос бўлиб хизмат қилади.

Циклогексан ҳалқаси учта текисликда ётади. Заксе ва Мор назариясига кўра циклогексаннинг фазовий конформерлари *«кресло»* ва *«қайиқ»* шаклида бўлади (38-расм). *а — қайиқ* шакл бўлиб, кўпинча яна С-шакл деб, *б — кресло* шакл бўлиб, кўпинча Z-шакл деб аталади.

38-расмда кўрсатилганидек бу шакллар молекуланинг қисмларн эгилганда биридан иккинчисига ўтиб туради. *Кресло* шакли кўп-



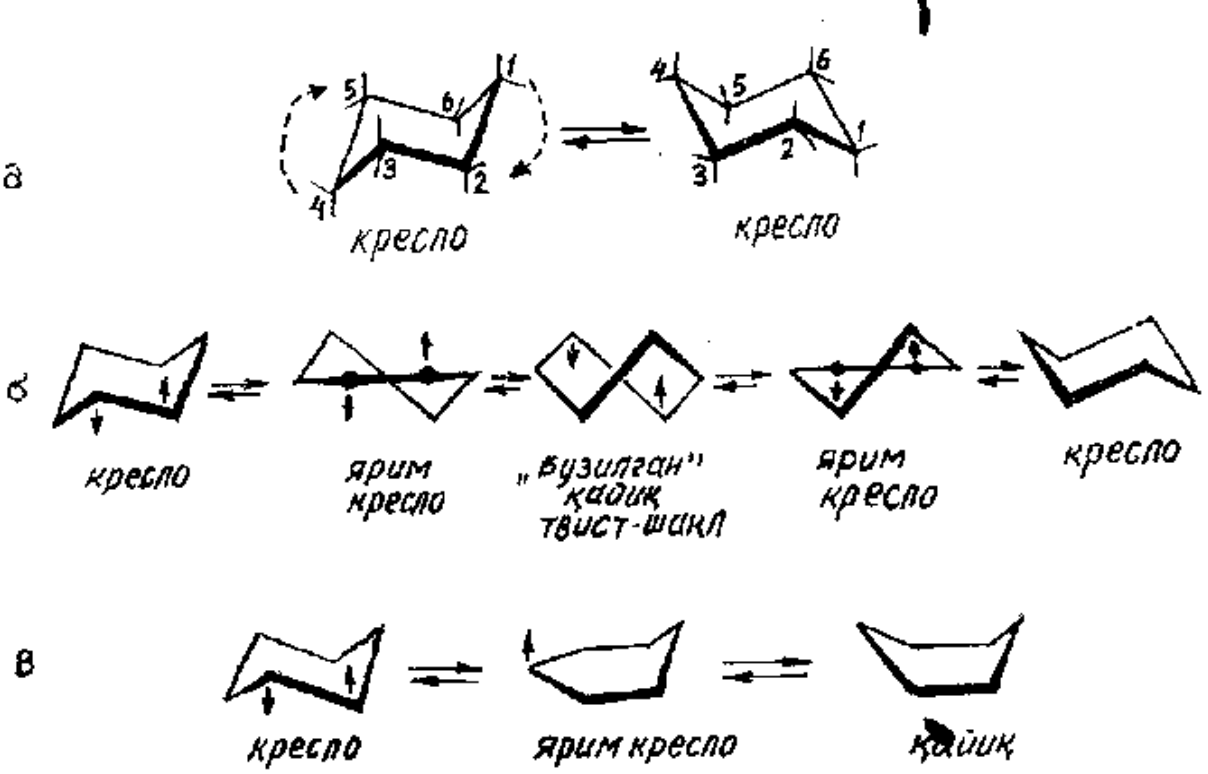

*38-расм.* Циклогексаннинг конформациялари:
*а-қайиқ* шакл; *б-кресло* шакл.

роқ *турғун бўлганлиги учун* оддий шароитда фақат 1% гина циклогексан молекулалари *қайиқ* конформацияда бўлади. *Қайиқ* конформацияга эга бўлган молекулаларда ўзаро *бир-биридан* қочишга интиладиган водород атомлари *сонининг кресло* конформациядагига нисбатан кўплиги *қайиқ* конформациянинг турғун бўлмаслигига сабаб бўлади. *Қайиқ* конформациясининг энергияси *кресло* конформацияси энергиясига нисбатан 35 кДж/моль *га кўп*. Шунинг учун *ҳам уй температурасида циклогексан молекулаларининг* 99% и *кресло* конформациясида бўлади.

Ҳар иккала конформацияда циклогексан молекуласидаги 12 та углерод-водород боғини икки группага бўлиш мумкин. Булардан *олтитаси* циклогексан ҳалқасининг ён томонларига йўналган бўлиб, *экваториал* боғлар (*е*-боғ) дейилади. Қолган олтитаси *аксиал* боғлар (*а*-боғ) дейилади (38-расм).

Шундай қилиб, ҳар бир углерод атомида *водородни бириктирган* битта *аксиал* ва битта *экваториал* боғлар бўлади.

Циклогексан энергиялари бир хил иккита *кресло* конформацияда мавжуд бўлади. Ҳар иккала конформация бир-бирига ўтганда *аксиал* боғлар *экваториал* боғларга, ёки аксинча *экваториал* боғлар *аксиал* боғларга *айланади*. Бундай процесс **ҳалқанинг инверсияси** деб аталади. Инверсия жуда тез содир бўлиб туради. Бинобарин циклогексан, асосан, бир хил энергияли иккита *кресло* конформациянинг *мувозанатланган аралашмасидан* иборат (39-расм, *а*).




*39-расм.* Циклогексан конформацияларининг бир-бирига ўтиши. текстда берилган.

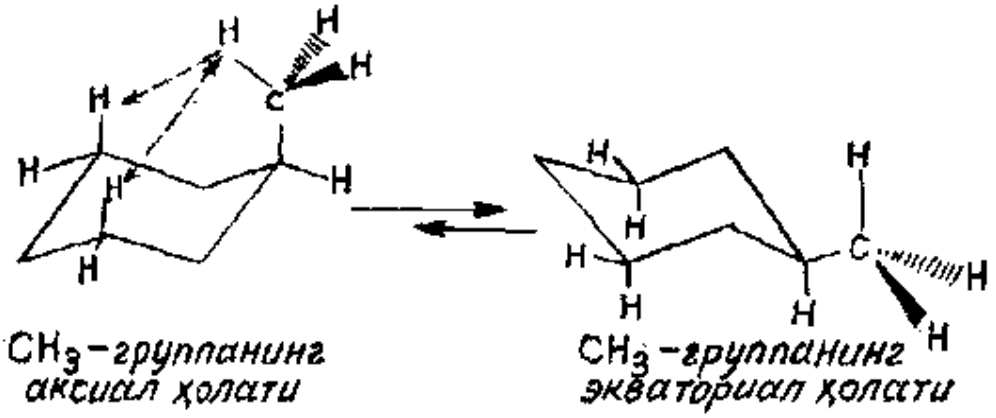
Иккита *кресло* шаклнинг ўзаро бир-бирига ўтиши, шунингдек *кресло* шаклнинг *қайиқ* шаклга айланиши *ярим кресло* ва *«бузилган» қайиқ* (твист-шакл) лар орқали содир бўлади (39-расм, *б, в.*). Бу конформациялар ҳам С—С боғлар атрофида ўзаро айланиш ҳисобига ҳосил бўлади.

Бир конформациядан иккинчисига ўтганда молекуланинг потенциал энергияси ўзгаради. *Кресло конформацияси* энг кичик энергияга эга бўлган ҳолда, *«бузилган» қайиқ* конформацияси тахминан 22 кДж/моль га, *ярим кресло* конформацияси эса энг катта энергия (44кДж/моль) га эга бўлади.

Циклогексаннинг моноалмашинган ҳосилаларида ўринбосар ёки *экваториал*, ёҳуд *аксиал* ҳолатларда жойлашиши мумкин. Ҳалқанинг *инверсияси* туфайли *бу шакллар бир-бирига ўтиб* туради. Циклогексаннинг *кресло* шакллари энергетик жиҳатдан бир хил бўлган ҳолда, алмашинган циклогексаннинг *кресло* шакллари энергияси бир хил бўлмайди. Ўринбосар *экваториал* ҳолатда жой-

лашган конформернинг энергияси кам, бинобарин, турғун бўлгани учун мувозанат шу шакл, яъни *экваториал* шакл томон силжийди. Масалан, метилциклогексан молекуласи иккита *кресло* шакллар аралашмасидан иборат бўлиб, унда метил группа *экваториал* ҳолатни эгаллаган конформер — *экваториал* конформер 95% ни, *аксиал* ҳолатни эгаллаган конформер — *аксиал* конформер эса 5% ни ташкил этади.

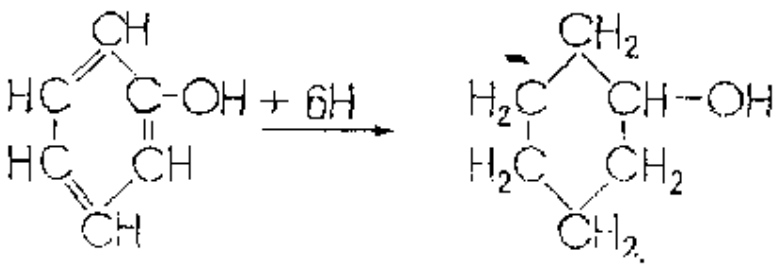
Метилциклогексан *аксиал* конформерининг *экваториал* конформерига нисбатан турғун эмаслигининг сабабларидан бири метилциклогексан *аксиал* конформерида 1,3-диаксиал таъсирланиш деб аталадиган ўзаро таъсирланишнинг мавжудлигидир. Бунда фазода бир-бирига яқинлашган *аксиал* $CH_3$ — группа билан ҳар учинчи углерод атомининг водород атомлари орасида ўзаро итарилиш содир бўлади. *Экваториал* конформерда метилгруппа водород атомларидан узоқда жойлашган ва шу туфайли ўзаро итарилиш содир бўлмайди (40-расм).



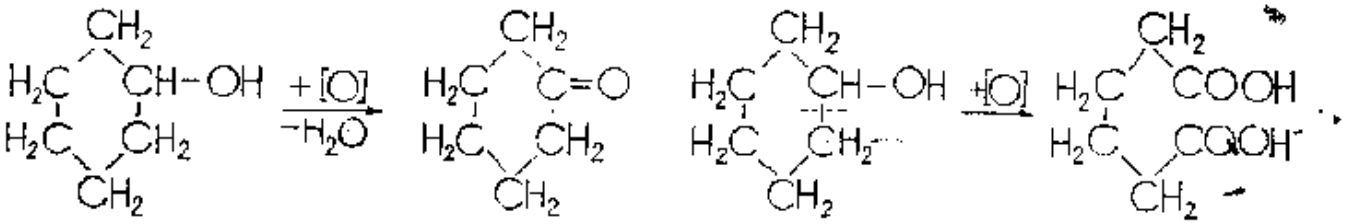

*40-расм.* Метилциклогексаннинг конформерлари.

Қуйида биз циклогексан ҳосилаларидан циклогексанол, кверцит, инозит, фитин ва стрептидинлар билан танишиб чиқамиз.

**Циклогексанол — бир атомли спирт бўлиб, фенолни гидрогенлаб олинади.** Гидрогенлаш босим остида Ni катализаторлигида олиб борилади.



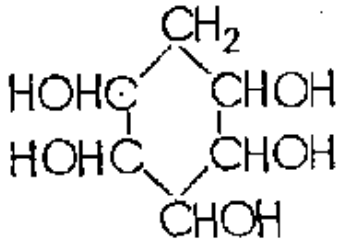
Циклогексанол — камфора ҳидига ўхшаш ҳидга эга бўлиб, 161°С да қайнайди. У иккиламчи спирт хоссасини қайтаради, агар эҳтиётлик билан оксидланса кетон — циклогексанон, кучли оксидловчи билан оксидланганда эса адипин кислота ҳосил бўлади:



*циклогексанол* *циклогексанон* *циклогексанол* *адипин кислота*

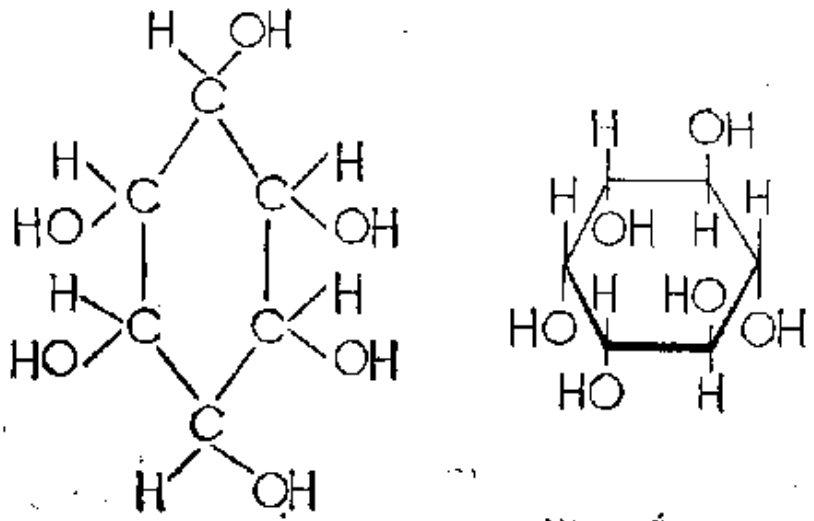
Циклогексанон — суюқлик бўлиб, 155°С да қайнайди.

Циклогексанол эритувчи сифатида ва адипин кислота олиш учун ишлатилади.

**Кверцит**  ёки циклогексанлентанол — **беш**

атомли спирт бўлиб, циклогексан ҳосиласидир. У дуб дарахтининг шарбатида ҳамда пальмада учрайди. Кверцит қаттиқ модда, ширин таъмга эга, 235°С да суюқланади, қутбланган нур сатҳини ўнгга буради.

**Инозит** ёки циклогексангексол — олти атомли спирт бўлиб, циклогексан ҳосиласидир. Гидроксил группаларнинг ҳалқа текислигининг у ёки бу томонида жойлашиши мумкинлиги туфайли, яъни цис-транс изомерия туфайли инозитнинг тўққизта стереоизомерлари маълум. Бу изомерлардан иккитаси оптик актив, еттитаси эса оптик актив эмас. Тўққизта изомернинг фақат учтасигина табиатда учрайди. Айниқса, мезоинозит деб аталадиган стереоизомер табиатда кенг тарқалган:



*циклогексангексол* *мезоинозит*

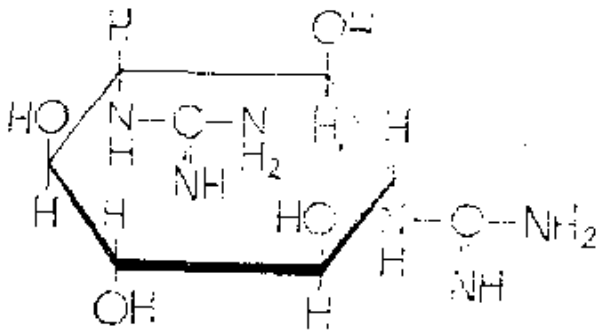
Мезоинозит ҳайвонлар организмида (жигар, буйрак, мия, мушак ва бошқалар) ва, шунингдек, қатор ўсимликлар (дуккакли-

лар, нўхат, қўзиқорин ва бошқалар) ҳамда баъзи бир микроорганизмлар таркибида учрайди. Мезоинозит ширин таъмга эга. Баъзи бир ҳайвонлар ҳаёти учун мезоинозит витамин эканлиги аниқланган.

Табиатда инозитнинг оддий ва мураккаб эфирлари ҳам кенг тарқалган. Фитин — инозитгексафосфоркислоталарининг кальций ва магний билан ҳосил қилган тузидан иборат. У Тошкент фармацевтика заводида шоли кепагидан олинади ва витамин сифатида ишлатилади.

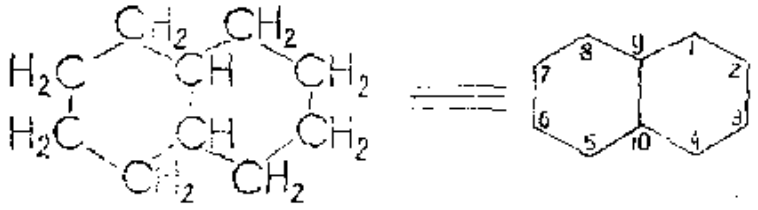
**Стрептомицин** — антибиотик бўлиб, Streptomyces griseum моғоридан ажратиб олинган. Химиявий тузилиши жиҳатидан стрептомицин гликозид бўлиб, кислота билан гидролизланганда у **стрептидин** асосига ва дисахарид **стрептобиозаминга** парчаланади. Дисахарид стрептобиозамин ўз навбатида иккита моносахаридга, яъни N-метил-α-глюкозамин ва стрептозага ажралади.

Стрептидин — циклогексантетрол-м-дигуанидинидир:



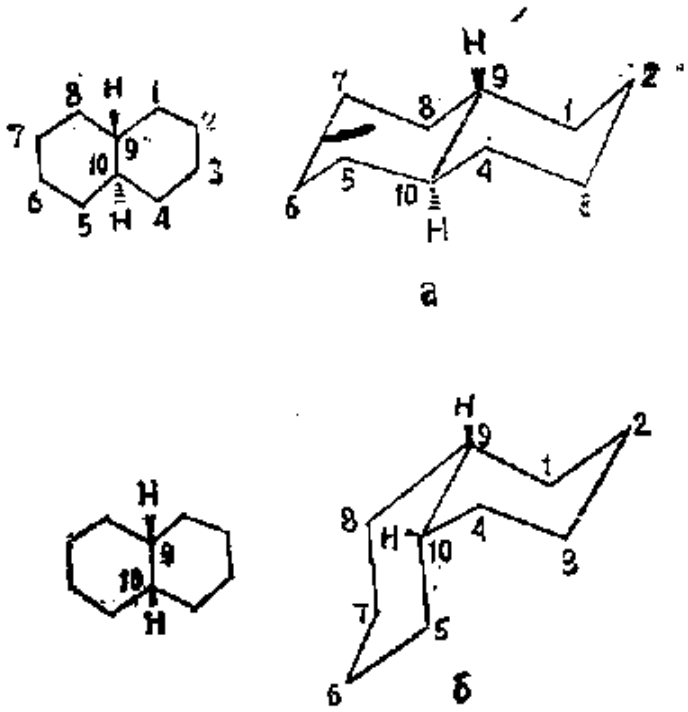
У кучли асос хоссаларига эга.

Кўпчилик табиий бирикмалар, масалан, стероидлар структурасида иккита циклогексан ҳалқасидан ташкил топган ва д е к а л и н деб аталадиган конденсирланган система учрайди. Декалин тўйинган бициклик углеводород бўлиб, нафталин тўлиқ гидрогенланганда ҳосил бўлади.



*Декалин*

С—9 ва С—10 атомлардаги водородларнинг тасаввурдаги ҳалқалар текислигига нисбатан жойлашишига қараб декалин иккита стереоизомер — *транс-* ва *цис-* декалин ҳолида бўлади. *Транс*-декалин молекуласида С—9 ва С—10 атомлардаги водородлар ҳалқалар текислигининг ҳар хил томонида ётса (41-расм, *а*), *цис*-декалинда бу водород атомлари ҳалқалар текислигининг бир томонида ётади (41-расм, *б*). Ўзаро стереоизомер *транс-* ва *цис*-декалинлар турғунлиги билан фарқланади. *Цис*-декалин *транс*-декалинга нис-



*41-расм.* Декалин молекуласида *иккита циклогексан ҳалқалар*нинг уланиши. Тушунтириш текстда берилган.

батан 11,5 кДж/моль юқори энергияга эга, бинобарин, *транс*-декалин барқарор системадир. Шунинг учун ҳам муҳим биологик актив моддалар (стероидлар) структурасида аксарият *транс*-уланган декалинли системалар учрайди.

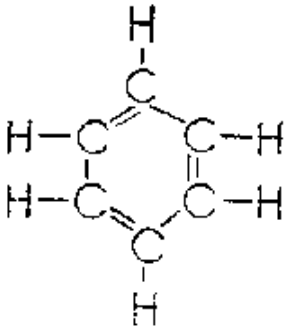
## АРОМАТИК УГЛЕВОДОРОДЛАР

Ароматик углеводородларга таркибида бир ёки бир неча бензол ҳалқаси бўлган углеводородлар киради.

Тўйинган углеводородлар, яъни алканлар метаннинг ҳосилалари деб қаралганидек, ароматик углеводородлар ҳам бензолнинг ҳосилалари деб қаралади. Ҳақиқатда ҳам бензолдаги бир ёки бир неча водород атомларини радикалларга алмаштирилганда ҳосил бўлган бензол ҳосилалари ароматик углеводородлардир. Ҳозирги вақтда бензол ҳосилалари 5 млн. дан ошиб кетди. Бензол қатори углеводородларнинг умумий формуласи $C_nH_{2n-6}$ дир.

## БЕНЗОЛНИНГ ТУЗИЛИШИ

Бензол $C_6H_6$ ни биринчи марта 1825 йилда Фарадей кокс газидан ажратиб олган. Тошкўмирни қуруқ ҳайдаш натижасида ҳосил бўлган газ босим остида сиқилиб совитилганда бензол ҳосил бўлган. Бензолнинг химиявий формуласи 1865 йили немис олими А. Кекуле томонидан таклиф этилган:



Илгари айтиб ўтилганидек, электронларнинг делокаллашиши молекулани стабиллаштиради. Бензол молекуласида электронларнинг делокаллашиш энергияси анчагина катта бўлиб, 36 ккал/моль (151,2 кДж/моль) қиймат билан ифодаланади. Бу деган сўз, бензол молекуласи циклогексатриенга нисбатан, яъни олдий боглар билан навбатма-навбат жойлашган учта қўш боғ сақлаган гипотетик *молекулага нисбатан 36 ккал га барқарордир. Бу энергия* бензолнинг делокаллашиш энергияси ёки мезомерия энергияси дейилади. Делокаллашиш энергиясининг кўрсатилган бу қиймати фақат ҳисобланиб топилмасдан, балки амалий экспериментда тасдиқланди.

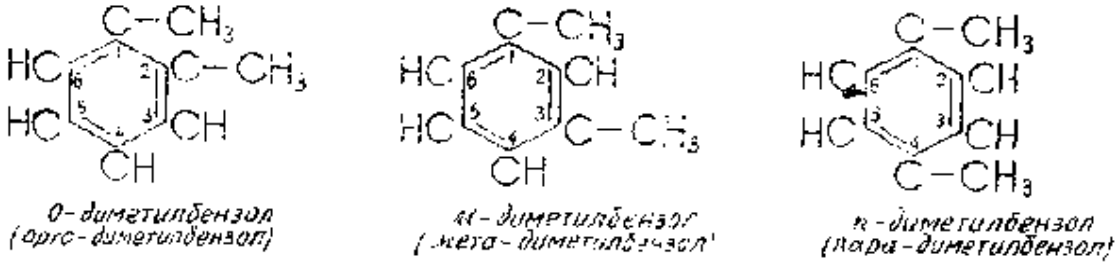
**Номенклатураси.** Рационал номлашда аввал бензол ҳалқасидаги водородга алмашинган радикаллар аталиб, сўнг «бензол» сўзи *қўшиб* ўқилади. Чунончи, углеводород $C_6H_5—CH_3$ *метилбензол*, углеводород $C_6H_4(CH_3)(C_2H_5)$ метилэтилбензол деб аталади ва ҳоказо.

Иккинчи хил номлашда бензол гомологлари ёг қатор углеводородлардаги водород атоми бензол қолдиғи $C_6H_5—$ фенилга алмашинишидан ҳосил бўлган бирикмалар деб қаралади. У ҳолда углеводород $C_6H_5—CH_3$ фенилметан, углеводород $C_6H_5—C_2H_5$ фенилэтан деб аталади ва ҳоказо.

Ундан ташқари, амалда кенг қўлланиладиган баъзи бир бензол гомологлари эмпирик ном билан аталади. Масалан, метилбензол $C_6H_5—CH_3$ толуол, диметилбензол $C_6H_4(CH_3)_2$ эса ксилол деб аталади.

Ароматик углеводородларнинг қолдиғи, яъни ароматик углеводородларнинг радикаллари ариллар деб аталади ва Ar каби белгиланади.

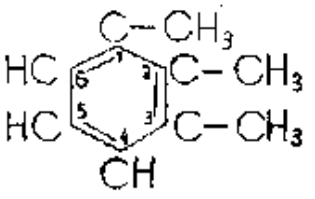
**Изомерияси.** Ароматик углеводородлар ва ароматик бирикмаларнинг бошқа қаторларида (синфларида) кўпинча икки ва ундан ортиқ ўринбосарларнинг бир-бирига нисбатан жойланиши билан боғлиқ бўлган изомерия учрайди. Бир хил ўринбосарлар сақлаган диалмашинган бензол ҳосилалари учта изомерга эга. Ўринбосарларнинг бир-бирига нисбатан жойланиши шу бензол ҳосиласи номи олдига *орто-, мета-* ёки *пара-* олд қўшимчаси қўйиш билан кўрсатилади:

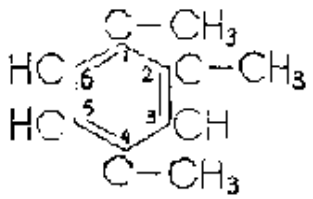


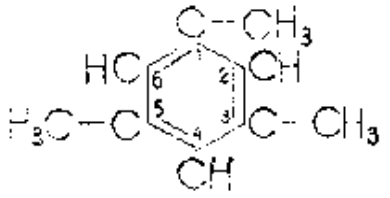
*о-диметилбензол (орто-диметилбензол)* *м-диметилбензол (мета-диметилбензол)* *п-диметилбензол (пара-диметилбензол)*

Кўпинча ўринбосарларнинг ҳолатини белгилаш учун бензол ҳалқасидаги углерод атомлари номерланади. У ҳолда *о*-диметилбензол 1,2-диметилбензол, *м*-диметилбензол 1,3-диметилбензол ва *п*-диметилбензол 1,4-диметилбензол деб аталади.

Триалмашинган бензол молекуласида ҳам ўринбосарлар уч хил ҳолатда жойланиши мумкин: 1) ўринбосарлар учта ёнма-ён углерод атомларида бўлган изомер **қатор** *p*, ёки **вицинал** (*v*), ёинки 1, 2, 3- изомер дейилади; 2) учта ўринбосардан иккитаси қўшни углерод атомларида, учинчиси эса уларнинг бирига нисбатан *мета*-ҳолатда жойлашган изомер **носимметрик** (асимм. ёки *as*) ёинки 1, 2, 4- изомер дейилади; 3) учала ўринбосар бир-бирига нисбатан *мета*-ҳолатда жойлашган изомер **симметрик** (симм, ёки *s*), ёинки 1, 3, 5- изомер дейилади:


Қатор триметилбензол


Носимметрик триметилбензол


Симметрик триметилбензол

Ароматик углеводородларда ўринбосарларнинг ҳалқадаги ҳолатига боғлиқ бўлган кўриб ўтилган изомериядан ташқари яна изомериянинг бошқа турлари билан учрашамиз. Масалан, бензол ҳалқасидаги водород атомларига алмашинган радикаллардаги углерод атомларининг занжири тўғри ёки шохланган бўлиши мумкин. Яна умумий формулалари бир хил бўлган ҳолда бензол ҳосилалари радикалларнинг сони билан фарқланиши мумкин. Масалан, *умумий молекуляр формулалари* $C_8H_{10}$ *бўлган битта радикалли* этилбензол $C_6H_5—C_2H_5$ иккита метил радикал сақлаган диметилбензолга $C_6H_4(CH_3)_2$ изомердир.

## Ароматик углеводородларнинг олиниши

**Табиий манбалари.** Ароматик углеводородлар асосан тошкўмирни қуруқ ҳайдаш билан олинади. Нефть ҳам ароматик углеводородларнинг асосий манбаларидан биридир.

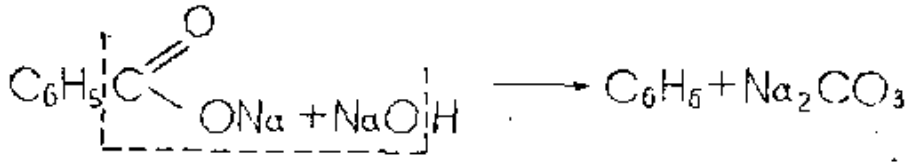
**Ароматик углеводородларнинг синтези.** 1. Ароматик углеводородларни ароматик ва ёғ қатори галогенли ҳосилалардан олиш. Фиттиг томонидан таклиф этилган бу усул Вюрц усулига ўхшаш бўлиб, унда натрий метали ёрдамида ароматик ва ёғ қатор галогенли ҳосилалардан галоген тортиб олинади, натижада, қолган радикаллар ўзаро бирикади:

$$C_6H_5Cl+2Na+ClCH_3\rightarrow C_6H_5CH_3+2NaCl$$

2. Фридель-Крафтс синтези. Бу усулда ароматик углеводородлар ва ёғ қатор галогенли ҳосилалар катализатор иштирокида реакцияга киритилади. Катализатор сифатида сувсиз $AlCl_3$ $FeCl_3$, $SnCl_4$, $ZnCl_2$ ва бошқалар ишлатилади. Бу реакцияда сувсиз ароматик углеводород ва ёғ қатор галогенли ҳосиладан галогенводород ажралиб чиқади, қолган радикаллар эса ўзаро бирикади:

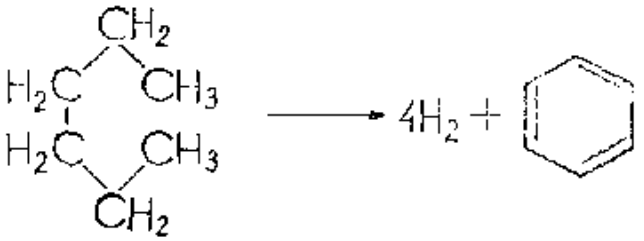
$$C_6H_6+C_2H_5Cl \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5—C_2H_5+HCl$$

3. Ароматик углеводородларни ароматик кислота тузларидан синтезлаш. Ароматик кислотанинг қуруқ тузлари натронли оҳак билан қиздирилганда парчаланиб кетиб, ароматик углеводород ҳосил бўлади:



Бу усул ёғ қатор углеводородларни олинишига ўхшашдир.

4. Казанский Б. А., Платэ А. Ф., Молдавский Б. Л. парафинларни дегидроциклизациялаш билан ароматик углеводородларни олиш усулини таклиф этдилар:



Бу реакцияда катализатор сифатида $CrO_3$, $MoO_3$, $V_2O_5$ лар ишлатилади.

**Физикавий хоссалари.** Ароматик углеводородлар характерли ҳидга эга бўлган суюқликлар ёки қаттиқ моддалардир. Молекуласида битта бензол ҳалқаси сақлаган углеводородлар сувдан енгил (0,86—0,90) бўлади. Ароматик углеводородлар сувда жуда кам эрийди. Ароматик углеводородларнинг ИҚ-спектрлари учун биринчи навбатда ютилишнинг уч хил частотаси характерлидир: 1) С—Н боғининг валент тебранишлари 3000 $см^{-1}$ атрофида; 2) ароматик С—С боғларининг скелет тебранишлари 1600—1500 $см^{-1}$ атрофида; 3) ароматик ҳалқадаги С—Н боғининг деформацион тебранишлари 900 $см^{-1}$ дан пастда (масалан, бензол учун С—Н боғининг деформацион тебранишлари 671 $см^{-1}$ да характерлидир).

**Химиявий хоссалари.** Ароматик углеводородлар ўрин олиш реакцияларига мойиллиги ва бензол ҳалқасининг мустаҳкамлиги билан характерланади. Ўрганиш қулай бўлиши учун ароматик углеводородларнинг реакцияларини уч группага бўлиб ўрганамиз:

I. Ўрин олиш реакциялари.

II. Бирикиш реакциялари.

III. Оксидланиш реакциялари.

## I. Ўрин олиш реакциялари

1. *Бензол ҳалқасидаги водород атомини радикалга алмаштириш.* Бу реакцияда бензол гомологлари олинади. Бензол ҳалқасидаги водородни радикалга алмаштириш аввал кўриб ўтилган Фиттиг ёки Фридель-Крафтс реакцияси билан амалга оширилади.

2. Водород атомларини галогенга алмаштириш натижасида *ароматик қатор галогенли ҳосилалар олинади. Ф. Ф. Бейльштейн кўрсатиб берганидек,* ароматик углеводородларга галоген таъсир эттирилганда шароитга қараб галогенга ҳалқадаги ёки ён занжирдаги водород атоми алмашинади.

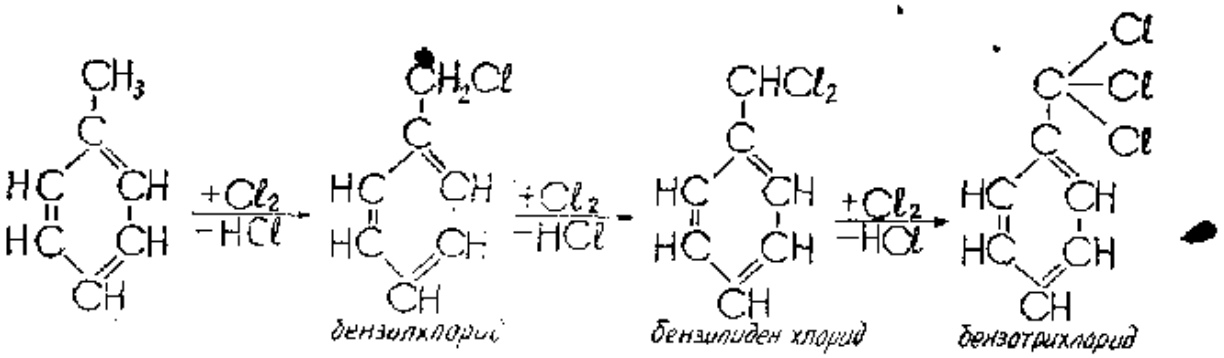
Темир (III)-хлорид, алюминий бромид катализаторлигида уй температурасида хлор таъсир эттирилганда бензол ядросида ўрин олиш содир бўлади:

$$C_6H_6 + Cl_2 \xrightarrow{FeCl_3} C_6H_5Cl + HCl$$

*монохлорбензол*

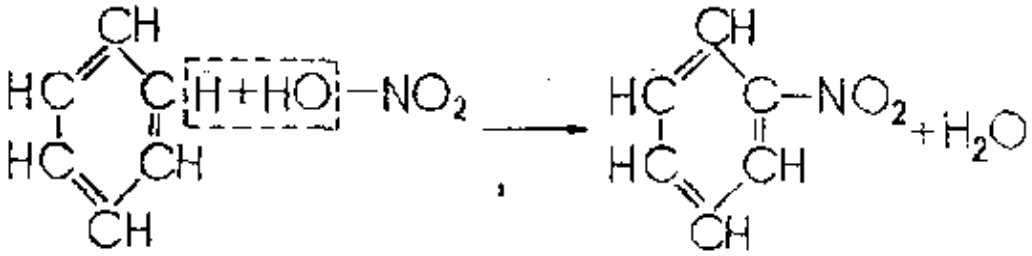
Реакция $AlCl_3$ катализаторлигида олиб борилса, галоген билан икки, уч ва ҳатто ҳамма водород атомлари алмашиниши мумкин.

Агар реакция катализаторсиз қиздириш билан олиб борилса ён занжирдаги водород атомлари галогенга алмашинади:

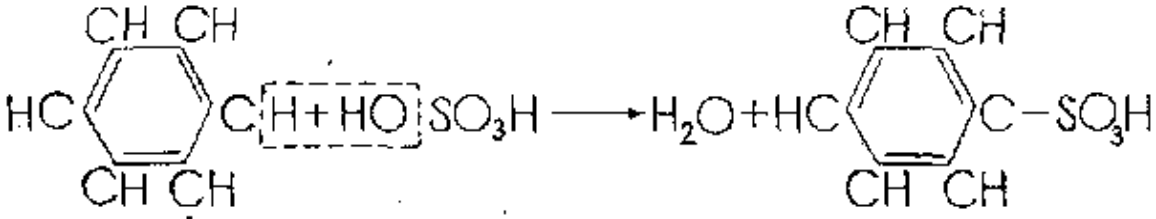



Галоген ядрода ва ён занжирда жойлашган галогенли ҳосилалар ўзининг химиявий хоссалари жиҳатидан бир-биридан кескин фарқланади. Ядрода жойлашган галоген, масалан хлорбензол $C_6H_5Cl$ да галоген жуда мустаҳкам боғланган бўлса, ён занжирда жойлашган галоген, масалан бензил хлорид $C_6H_5—CH_2Cl$ да мустаҳкам боғланмаган бўлади. Ён занжирда жойлашган галогенни осонлик билан гидроксилга, — CN группага ва бошқаларга алмаштириш мумкин.

3. Бензол ҳалқасидаги водород атомини нитрат кислота қолдиғи — $NO_2$ нитрогруппага алмаштириш. Бу реакция нитролаш реакцияси дейилади. Реакцияни ўтказиш учун бензолга нитролловчи аралашма — 1 қисм $HNO_3$ ва 2 қисм $H_2SO_4$ таъсир эттирилади:



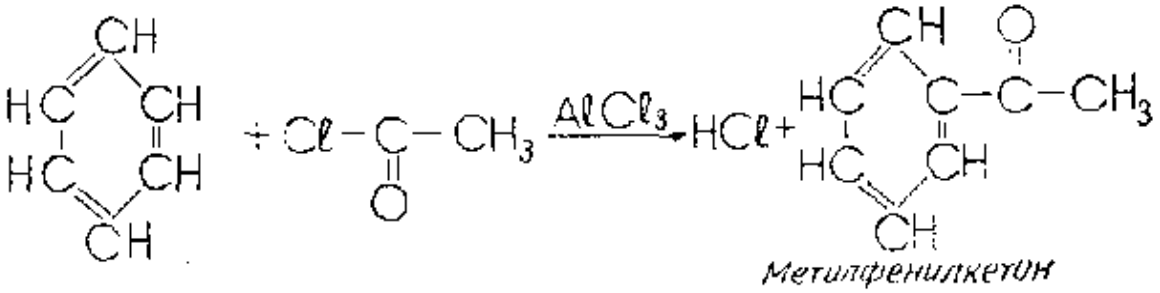
4. Бензол ҳалқасидаги водород атомини сульфат кислота қолдиғи — сульфогруппа $SO_3H$ га алмаштириш. Бу реакция с у л ь ф о л а ш реакцияси дейилади. Реакцияни ўтказиш учун бензолга қиздириш билан концентрланган сульфат кислота таъсир эттирилади:



Бензолни сульфолаш реакцияси қайтар реакциядир. Бензол ҳалқасидаги сульфогруппани бошқа группаларга, масалан, гидроксилга алмаштириш мумкин.

Сульфоҳосилалар қатор синтезларда оралиқ маҳсулотлар бўлганлиги учун бу реакция катта амалий аҳамиятга эга.

5. Ароматик углеводородларни ациллаш учун уларга кислота хлорангидридлари ёки ангидридлари таъсир эттирилади. Бу реакцияда катализатор сифатида, кўпинча $AlCl_3$ қўлланилади.



*Метилфенилкетон*

Ароматик углеводородларни ациллаш реакцияси Фридель—Крафтс реакциясининг бир кўринишидир.

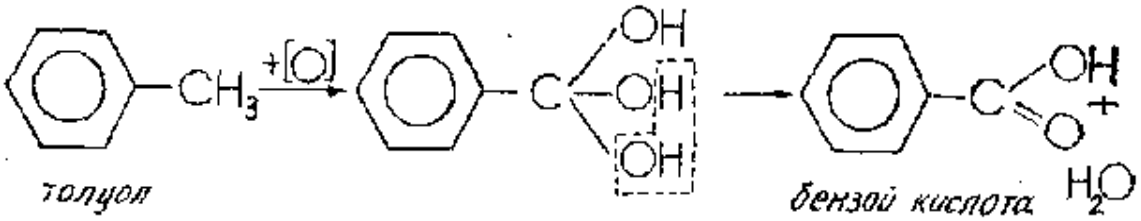
## II. Бириктириш реакциялари ёки ароматик хоссанинг йўқолиши билан борадиган реакциялар

Ароматик углеводородлар бириктириш реакцияларига жуда қийинчилик билан киришадилар. Улар оддий шароитда бром суви ва калий перманганат эритмаси билан реакцияга киришмайди. Бироқ алоҳида шароитда ароматик углеводородлар бирикиш реак-

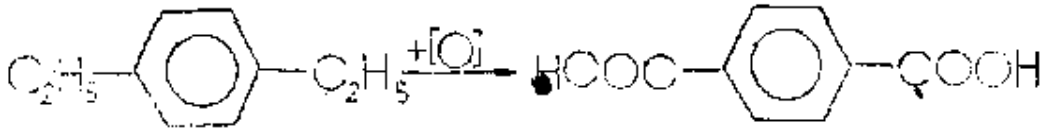
циясига киришиши мумкинлигини илгари айтиб ўтган эдик (157-бетга қ.). Кварц лампа ёруғлигида бензолдан хлор ўтказилса гексахлорциклогексан ёки гексахлоран ҳосил бўлади: $C_6H_6+3Cl_2\rightarrow$ $\rightarrow C_6H_6Cl_6$.

## III. Ароматик углеводородларнинг оксидланиши

Бензол оксидланиш реакциясига жуда турғун. У оксидланишга ҳатто алканларга нисбатан ҳам тургун. Кучли оксидловчилар ($KMnO_4$ кислотали муҳитда ва бошқалар) таъсирида бензол гомологларидаги ён занжирлар осон оксидланиб пировардида ароматик кислоталар ҳосил бўлади, масалан:



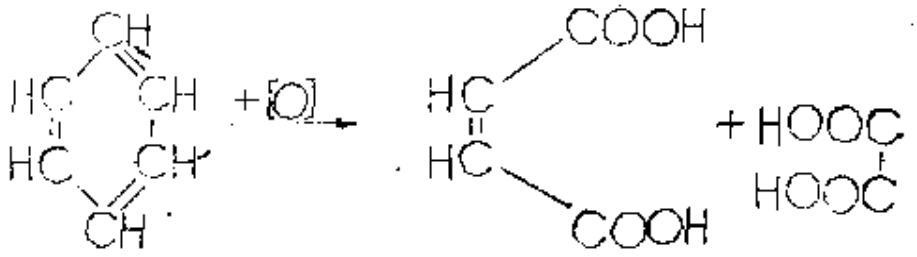

Ён занжирдаги углерод атомларининг сонидан қатъи назар ҳар бир ён занжирдан биттадан карбоксил — COOH группаси ҳосил бўлади:



Ҳосил бўлган карбоксил группаларининг сони дастлабки углеводороддаги ён занжирларнинг сонига тенг, шунинг учун ҳам ён занжирларнинг сонини аниқлаш учун бензол гомологларини оксидлашдан фойдаланилади.

Бензол гомологларини оксидлаш — ароматик кислоталар олишда асосий усул ҳисобланади.

Ҳозирги вақтда жуда кучли оксидловчилар таъсирида, масалан, бензолга $KClO_3+H_2SO_4$ таъсир эттирилганда бензол ҳалқаси парчаланиши, оксидланиши ва малеин кислотага ўтиши аниқланди.



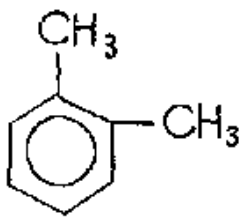
Бензол ҳаво кислороди билан $V_2O_5$ катализаторлигида оксидланганда ҳам худди юқоридагидек ўзгаришга учрайди.

## Алоҳида намояндалари

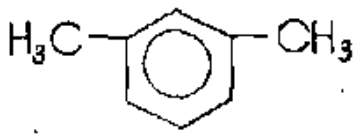
**Бензол** $C_6H_6$ — анчагина ёқимли ароматик ҳидга эга бўлган суюқлиқ, сувдан енгил (зичлиги 0,88), 80°С да қайнайди. Бензол сувда ёмон эрийди. Кўпгина синтезларда дастлабки модда сифатида ҳамда эритувчи сифатида ишлатилади.

**Толуол** (метилбензол ёки *фенилметан*) $C_6H_5—CH_3$ характерли ҳидга эга бўлган суюқлиқ, 110°С да қайнайди. У портловчи моддалар, сахарин, бензой кислота ва бошқаларни олишда ишлатилади.

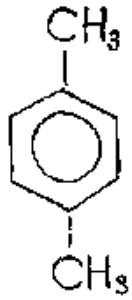
**Ксилол** ёки *диметилбензол*, учта *изомер ҳолида учрайди:*



*орто-ксилол*

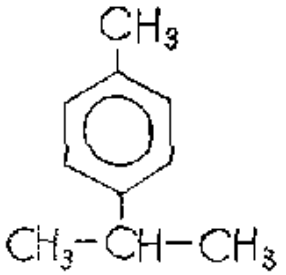


*мета-ксилол*



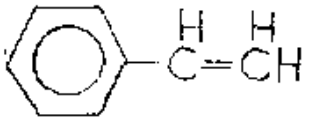
*пара-ксилол*

Бу изомерлар босқичли музлатиш билан ажратилади ва ҳар бир изомер алоҳида мақсадлар учун қўлланилади. Масалан, *п*-ксилолни оксидлаб икки асосли кислотага ўтказилгач лавсан олиш учун қўлланилади.

**Цимол**, ёки *п*-метилизопропилбензол  табиатда ўсимликларнинг эфир мойлари таркибида учрайди.

У тузилиши жиҳатидан фармация учун муҳим бирикмаларнинг катта группаси — терпенларга жуда яқин.

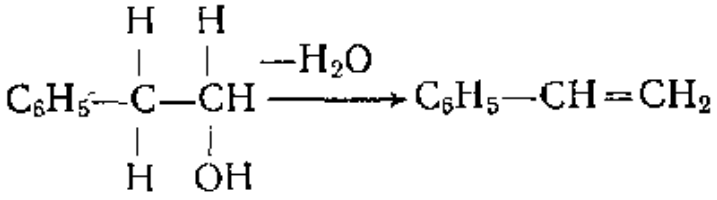
**Стирол** ёки винилбензол, ёки фенилэтилен тўйинмаган ён занжир сақлаган ароматик углеводородларнинг энг оддий вакили.



*стирол*

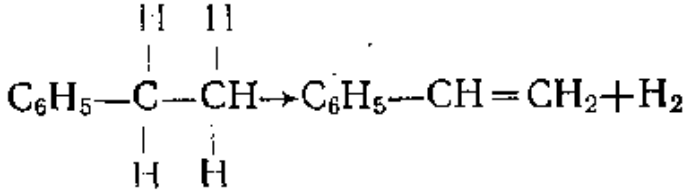
Биринчи маротаба ўсимлик смоласи — стираксни ҳайдаш билан ажратиб олинган. Стирол номи ҳам шундай келиб чиққан.

Стиролни синтетик усуллар билан ҳам олиш мумкин. Масалан, тегишли ароматик спирт дегидратланганда стирол ҳосил бўлади:

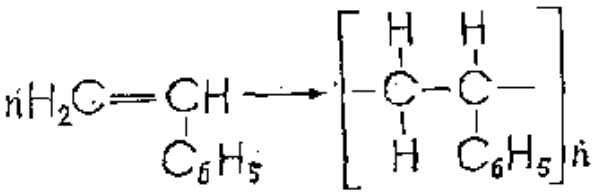


*фенилэтил спирт*

Саноатда стирол *этилбензолни* 450—500°С да дегидрогенлаш билан олинади.



Стирол 144°С да қайнайдиган суюқлик, ёқимли ҳидга эга. У этиленнинг хоссаларини қайтаради. У осон полимерланиб шишасимон модда — полистиролга айланади:



*полистирол*

20 000 дан тортиб то 300 000 ва ундан ҳам катта молекуляр массага эга бўлган полистироллар электроизоляцион материаллар сифатида *ишлатилади. Синтетик каучукнинг баъзи бир* турларини олиш учун стирол бутадиен билан сополимерланади.

Фенил радикалида $-SO_3H$, $-N(CH_3)_2$ ва бошқа функционал группалар сақлаган полистироллар ионитлар — ионалмашинувчи смолалар сифатида қўлланилади. Ҳозирги вақтда ионитлар фармацевтика заводларида витаминлар, алкалоидлар ва қатор антибиотикларни ажратиб олишда кенг қўлланилмоқда.

## БЕНЗОЛ ҲАЛҚАСИДАГИ ОРИЕНТАЦИЯ ҚОИДАЛАРИ

Бензол ҳалқасидаги алмашиниш реакциялари катта амалий аҳамиятга эга бўлганлиги туфайли охирги юз йил давомида кўпчилик химикларнинг эътиборини ўзига жалб қилиб келди. Бинобарин, бу реакцияларни характерловчи муҳим қонуниятлар дастлаб эмпирик равишда топилиб, кейинчалик электрон тушунчалар асосида назарий хулосалар ҳам қилинди.

Ўрин олиш реакциясининг бориши, яъни ўринбосар эгаллайдиган ҳолат, ҳосил бўлаётган изомерларнинг нисбати ва реакция тезлиги қуйидаги факторларга боғлиқдир:

1) бензол ҳалқасида кириб келаётган ўринбосарни маълум ҳолатга йўналтирадиган ўринбосарнинг мавжудлигига боғлиқдир;

2) таъсир қилаётган реагентларнинг табиатига боғлиқдир. Реагентлар ўз навбатида икки группага бўлинади: а) электрофил реагентлар ва б) нуклеофил реагентлар;

3) реакция шароитига (температура, катализатор ва бошқалар) боғлиқдир.

Юқорида санаб ўтилган факторлардан биринчи иккитаси энг кўп таъсир кўрсатиши тасдиқланган.

Бензол ҳалқасида содир бўладиган ўрин олиш реакцияларидан ҳам сон жиҳатидан, ҳам амалий аҳамияти жиҳатидан электрофил ўрин олиш реакциялари биринчи ўринда туради. Ароматик углеводородларнинг ароматик хоссаларини характерлайдиган галогенлаш, нитролаш, сульфолаш ва алкиллаш реакциялари электрофил ўрин олиш реакциялари ҳисобланади. Ана шу электрофил ўрин олиш реакцияларини ўрганиш натижасида бундан бир неча ўн йиллар муқаддам Голлеман ва бошқа олимлар бензол ҳалқасидаги алмашиниш қоидаларини яратдилар. Орадан шунча вақт ўтишига қарамай, бу қоидалар ҳозир ҳам катта аҳамиятга эга. Бензол ҳалқасидаги ўрин олиш қоидаларини қуйидагича ифодалаш мумкин:

1. Бензол ҳалқасига кириб келаётган ўринбосарнинг ҳолати шу ҳалқадаги мавжуд ўринбосарнинг (ёки ўринбосарларнинг) характерига боғлиқ.

2. Ўринбосарлар (уларни яна ориентантлар ҳам деб аташади) химиявий табиатларига кўра икки турга бўлинади: а) биринчи тур ўринбосарлар ҳалқага кириб келаётган функционал группани *орто-* ва *пара-* ҳолатларга йўналтиради. Шунинг учун ҳам уларни *орто-пара* ориентантлар деб аталади. Биринчи тур ўринбосарларга *электрон булутини ўзидан силжитувчи (электронодонор) қуйидаги* атомлар группаси киради: —ONa, $—NR_2$, —NHR, $NH_2$, —OH, —OR, $—CH_3$ *ва бошқа алкиллар*, J, Br, Cl, F; *б) иккинчи тур* ўринбосарлар ҳалқага кириб келаётган ўринбосарни *мета*-ҳолатга *йўналтиради. Шунинг учун ҳам уларни мета ориентантлар* деб аталади. Иккинчи тур ўринбосарларга бензол ҳалқасидан электронлар *булутини ўзига тортувчи* (электроноакцептор) *қуйидаги*

группалар киради: $—NR_3$, $—N\overset{O}{\underset{O}{\diagup\!\!\diagdown}}$, —C≡N, $—S\overset{O}{\underset{O}{\overset{\diagup\!\!\diagdown}{\diagup\!\!\diagdown}}}OH$, $—CF_3$, $—CCl_3$,

$—C\overset{H}{\underset{O}{\diagup\!\!\diagdown}}$, $—C\overset{R}{\underset{O}{\diagup\!\!\diagdown}}$, $—C\overset{OH}{\underset{O}{\diagup\!\!\diagdown}}$, $—C\overset{OR}{\underset{O}{\diagup\!\!\diagdown}}$ ва бошқалар.

Биринчи тур ўринбосарлар аксарият оддий боғлар сақласа, иккинчи тур ўринбосарлар кўпинча қўш ва уч боғлар сақлайди.

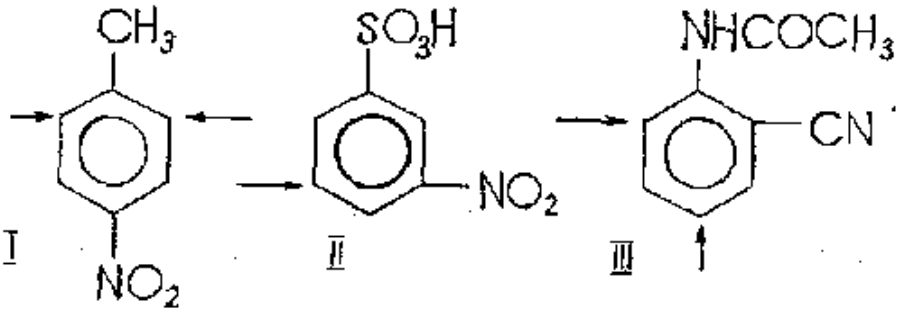
3. Биринчи тур ўринбосарлар электронодонор группалар бўл-

ганлиги сабабли ҳалқанинг электронлар булути зичлигини (айниқса *орто-* ва *пара-* ҳолатларда) оширади ва электрофил ўринбосарнинг киришини осонлаштиради (галогенлар бундан мустасно), иккинчи тур ўринбосарлар эса ҳалқанинг электронлар булути зичлигини камайтиради (айниқса *орто-* ва *пара-* ҳолатларда) ва электрофил ўринбосарларнинг киришини қийинлаштиради.

Ўринбосарларнинг реакция тезлигига таъсирида баъзи бир мустасноларбор. Чунончи, галогенлар биринчи тур ўринбосарлар ҳаби кириб келаётган электрофил ўринбосарни *орто-* ва *пара-* ҳолатларга йўналтирсада, бензол ҳалқасидаги водородларнинг ҳаракатчанлигини камайтиради, яъни электрофил ўринбосарнинг ҳалқага киришини қийинлаштиради. Буни қуйидагича тушунтиришимиз мумкин. Маълумки, ўрин олиш реакциясининг боришига ўзаро таъсирланиш эффектидан — мезомер эффектдан ташқари яна индукцион эффект ҳам таъсир қилади. Индукцион эффект эса ўринбосар-бензол ҳалқа боғининг қутбланишида намоён бўлади. Индукцион эффект ўз йўналиши бўйича ўзаро таъсирланиш эффектини кучайтириши ёки, аксинча, камайтириши мумкин. Масалан, нитробензол молекуласида нитрогруппанинг —I- эффекти ўзаро таъсирланишнинг электроноакцептор характери таъсирида электрон булутларнинг ҳалқадан нитрогруппага тортилиши билан қўшилади, яъни индукцион эффект ўзаро таъсирланиш эффектини кучайтиради.

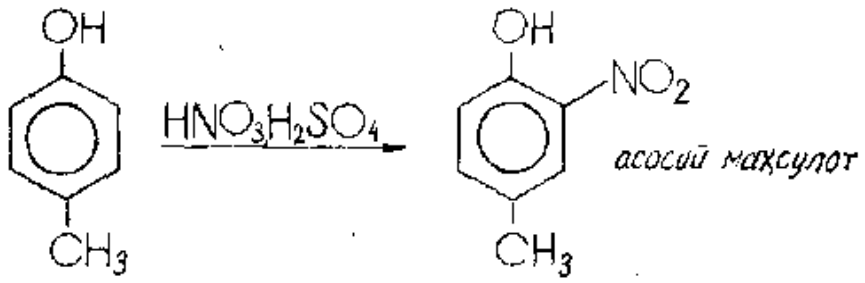
Хлорбензолда (умуман галоидбензолда) эса бошқача ҳодисани кузатамиз. Бир тарафдан —I- эффектга эга бўлган хлор атоми ҳалқадаги электрон зичликни камайтирса, иккинчи тарафдан хлорнинг озод электронлари ҳалқанинг π- электронлари билан ўзаро таъсирлашади. Пировардида ўзаро таъсирланиш эффекти кучлироқ намоён бўлиб, хлор реакция жараёнида кириб келаётган ўринбосарни *орто-* ва *пара-* ҳолатларга йўналтиради. Бироқ хлорнинг —I- эффекти туфайли алмашиниш реакциясининг бориш тезлиги камаяди ва хлор ҳосилалар алмашиниш реакциясига бензолга нисбатан анча қийин киришади. Шундай қилиб, хлорбензол молекуласида индукцион эффект ўзаро таъсирланиш эффектини камайтиради.

Диалмашинган бензолларда ҳалқага кириб келаётган учинчи группанинг қайси ҳолатни эгаллаши ҳалқадаги мавжуд ҳар иккала ўринбосарнинг хусусиятига боғлиқ. Масалан, қуйидаги моддаларда ҳалқадаги мавжуд ҳар иккала ўринбосарнинг йўналтириш таъсири бир-бирини кучайтиради. Бунда учинчи ўринбосарнинг қайси ҳолатларга кириши стрелка билан кўрсатилган:



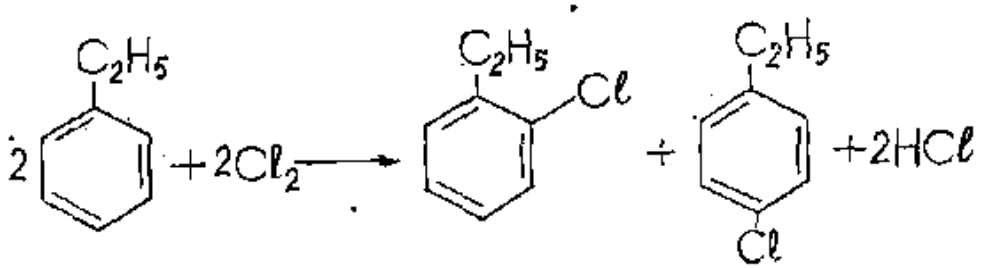
Бундай йўналтириш мувофиқлашган йўналтириш дейилади.

Агар ўринбосарларнинг бири иккинчисининг йўналтириш таъсирини камайтирса, бундай йўналтириш мувофиқлашмаган йўналтириш дейилади. Бу ҳолда асосий маҳсулотнинг тузилишини олдиндан айтиш қийин бўлади, чунки бунда бир неча маҳсулотдан иборат мураккаб аралашма ҳосил бўлади. Йўналтириш хусусияти бир-биридан кучли фарқ қиладиган группалари бор бирикмаларда учинчи ўринбосар асосан кучли ориентантнинг *йўналтириши бўйича бирикади*. Масалан:

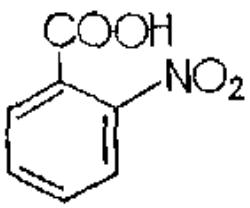



*Бензол ҳалқасидаги алмашиниш қоидалари катта амалий аҳамиятга эга*, чунки бу қоида билан қуролланган ҳолда реакциянинг боришини ва бунда қайси изомерлар ҳосил бўлишини олдиндан айтиш мумкин. Буни бир неча мисолларда кўриб чиқамиз:

1. Этилбензол $C_6H_5—C_2H_5$ хлорланганда қандай маҳсулотлар ҳосил бўлади? Ҳамма алкиллар сингари этил группа ҳам *орто-пара ориентантларга киради*. Демак, этилбензол хлорланганда *орто-* ва *пара-* хлор ҳосилалар олинади:

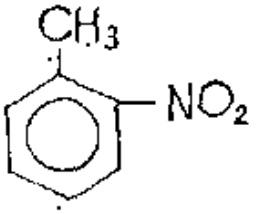



2. *Орто*-ҳолатда нитрогруппа ва карбоксил группа сақлаган модда — *орто-* нитробензой кислотани қандай ҳосил қилиш мумкин?

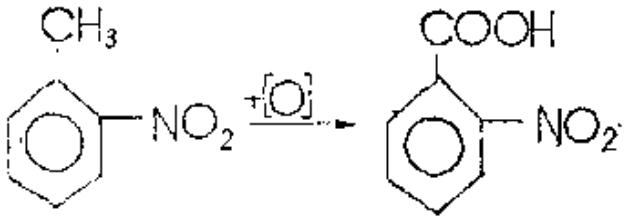



Бензой кислота нитроланса *мета-* нитробензой кислота ҳосил бўлади, чунки карбоксил —COOH группа *мета-* ориентантдир. Биз

*орто*-нитробензой кислота ҳосил қилишимиз керак. Бунинг учун толуол нитроланади. Толуол молекуласидаги —$CH_3$ группа биринчи тур ўринбосар бўлгани учун толуол нитроланганда *орто*-нитротолуол (I) ҳосил бўлади.



Ҳосил қилинган *о*-нитротолуол шиддатли оксидланганда метил группа карбоксилга айланиб, *о*-нитробензой кислота (II) ҳосил бўлади:



I II

Бироқ, шуни айтишимиз керакки, бензол ҳалқасидаги алмашиниш қоидалари қонун характерига эга эмас, амалда реакция натижасида ҳамма изомерлар ҳам озми-кўпми ҳосил бўлади, фақат қоидага биноан ҳосил бўладиган изомернинг миқдори бошқа изомерлар миқдорига қараганда анча кўп бўлади. Масалан, нитробензол нитроланганда иккинчи нитрогруппа, асосан *мета*-ҳолатга келиши билан бир қаторда бошқа ҳолатларга ҳам боради. Аниқ текширишлар бу реакцияда 93% *м*-динитробензол, 6% *о*-динитробензол ва 1% *п*-динитробензоллар ҳосил бўлишини кўрсатди. Толуол нитроланганда эса 62% *о*-нитротолуол, 33,50% *п*-нитротолуол ва 4,50% *м*-нитротолуоллар ҳосил бўлиши аниқланган.

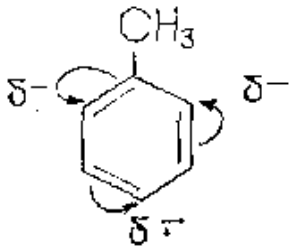
Изомерларнинг ҳосил бўлишига яна температура, катализатор таъсир этади.

**Ўринбосарлар йўналтирувчи таъсирининг электрон механизми.** Биринчи ва иккинчи тур ўринбосарлар кираётган ўринбосарни турли ҳолатга йўналтиришининг сабаби шундаки, улар бензол ҳалқасидаги электрон булути зичлигини ҳар хил ўзгартиради. Бензол ҳалқасига ўринбосарлар киритилганда бензолдаги $\pi$-электронлар булути симметрияси бузилади ва электронлар булути ўринбосар характерига боғлиқ ҳолда маълум бир томонга силжийди.

Биринчи тур ўринбосарлар эркин электронлар сақлайди. Ўринбосардаги бу эркин электронларнинг бензол ҳалқасидаги $\pi$-электронлар булути билан ўзаро таъсирланиши натижасида электронлар ҳалқа томон силжийди, натижада, ҳалқадаги электрон зичлик ошади. Шунинг учун биринчи тур ўринбосарлар электроно-

донорлар деб аталади. Табиийки, электрофил ўрин олиш реакцияларида электрофил реагентнинг мусбат зарядланган зарраچалари кўпроқ электрон зичликка эга бўлган углерод атомлари билан осон реакцияга киришади. Биринчи тур ўринбосарларнинг таъсирида электрофил ўрин олиш реакцияларининг осон боришининг сабаби ҳам ана шундадир.

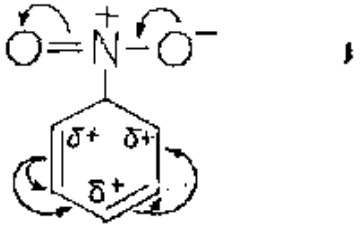
Аммо биринчи тур ўринбосарлардан электронларнинг бензол ҳалқасига томон силжиши натижасида ҳалқадаги электрон зичликнинг ошиши ҳамма углерод атомларида бир хил бўлмай, *орто-* ва *пара-* ҳолатлардаги углерод атомларида энг кўп бўлади. Масалан, толуол молекуласида электронлар зичлиги қуйидагича тақсимланади:




Шунинг учун ҳам электрофил ўрин олиш реакцияларида мусбат зарядланган электрофил реагент электрон зичлиги кўп бўлган *орто-* ва *пара-* ҳолатларга боради.

Бензол ҳалқасида қўш ёки уч боғ сақлаган иккинчи тур ўринбосар бўлганда унинг π-электронлари ҳалқанинг π-электронлари билан ўзаро таъсирлашади. Натижада электронлар бензол ҳалқасидан ўринбосар томон силжийди, бензол ҳалқасидаги электрон зичлик камаяди, бу водород атомларининг ҳаракатчанлиги камайишида, уларнинг электрофил реагентларга алмашиши қийинлашишида намоён бўлади.

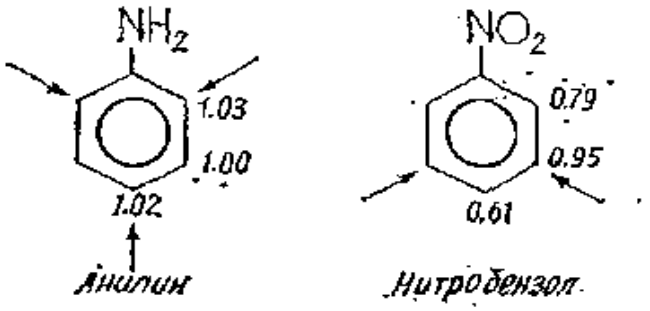
Иккинчи тур ўринбосарлар таъсирида бензол ҳалқасидаги электрон зичликнинг камайиши ҳамма углеродларда ҳам бир хил бўлмай, *орто-* ва *пара-* ҳолатдаги углерод атомларида энг кўп, *мета-* ҳолатдаги углерод атомларида эса нисбатан кам бўлади. Масалан, нитробензол молекуласида электронлар зичлиги қуйидагича тақсимланади:




Шунинг учун ҳам электрофил ўрин олиш реакцияларида мусбат зарядланган электрофил реагент электрон зичлиги нисбатан кўп бўлган *мета-* ҳолатга боради.

Квант механика молекуланинг ҳар хил атомларидаги π-элек-

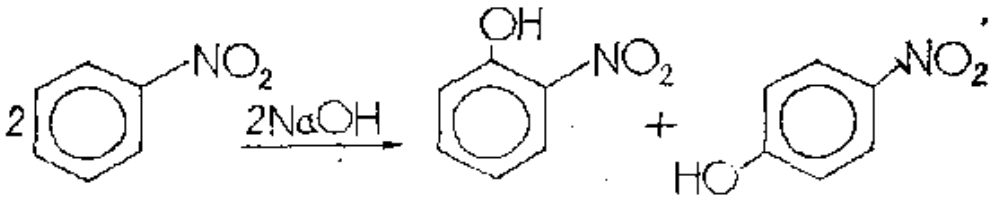
трон зичлик q ни ҳисоблаш имконини берди. Ароматик бирикмаларда бензол молекуласи углерод атомларидаги π-электрон зичлик *бирга тенг* деб *олинади. У ҳолда анилин ва нитробензол* молекулаларида электрон зичликнинг тақсимланиши қуйидаги қийматларга тенг бўлади:




*Анилин* *Нитробензол*

q нинг қиймати ҳалқадаги электрон зичликнинг аминогруппа таъсирида миқдоран ошишини ёки нитрогруппа таъсирида миқдоран камайишини кўрсатади. Бу рақамлар биринчи тур ўринбосарларнинг *орто- пара-* ҳолатларга ва иккинчи тур ўринбосарларнинг *мета-* ҳолатга йўналтиришини ёрқин тушунтириб беради.

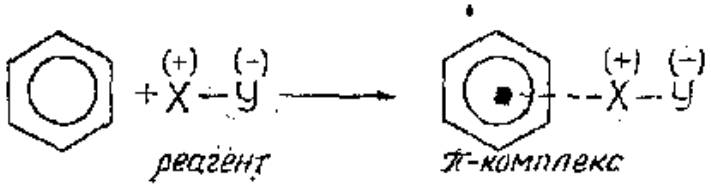
Ўз-ўзидан маълумки, бензол ҳалқасидаги мавжуд ўринбосар ҳалқага кираётган нуклеофил реагентларни электрофил реагентларга қараганда тескари ҳолатга йўналтиради. Чунончи, биринчи тур ўринбосарлар нуклеофил ўрин олиш реакцияларида нуклеофил реагентни *мета-* ҳолатга йўналтиради, иккинчи тур ўринбосарлар эса *орто-* ва *пара-* ҳолатларга йўналтиради, чунки бу ҳолатларда электрон зичлик нисбатан кам. Масалан, нитробензолга ишқор таъсир эттирилганда гидроксил — нуклеофил реагент *орто-* ва *пара-* ҳолатларга боради:




## БЕНЗОЛ ЯДРОСИДАГИ ЭЛЕКТРОФИЛ ЎРИН ОЛИШ РЕАКЦИЯСИНИНГ МЕХАНИЗМИ

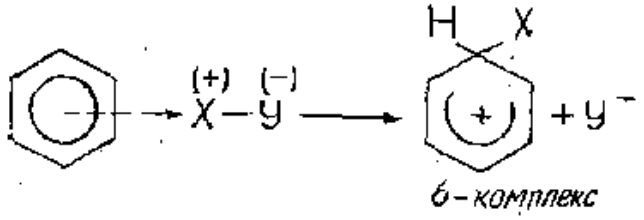
Ароматик ядродаги энг муҳим ўрин олиш реакциялари — галогенлаш, нитролаш, сульфолаш ва бошқа реакциялар электрофил ўрин олиш реакциялари ($S_E$) бўлиб, ионли механизм бўйича содир бўлади. Бунда пировардида водород атоми водород ион тарзида, яъни протон ҳолида ҳалқадан ажралади, ҳалқадаги углерод атомининг электронлар жуфтига эса мусбат зарядли катион ёки атомларнинг катионоид группаси бирикади.

Қатор усуллар ёрдамида аниқланишича, электрофил ўрин олиш *реакцияси бир неча босқичда боради. Реакциянинг биринчи босқи*чида π-комплекс ҳосил бўлади:



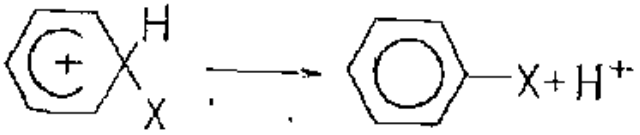

π- комплекс ҳосил бўлишида электрофил заррача X бензол ядросидаги мавжуд олтита π- электронлар билан боғланади.

Иккинчи босқич — σ- комплекснинг ҳосил бўлишидир. Реакциянинг *иккинчи босқичида электрофил заррача ковалент боғ* ҳосил қилиш учун олтита π- электрондан иккитасини «тортиб олади». Бунда ҳалқадаги π- электронлар делокаллашган ҳолатга ўтади:



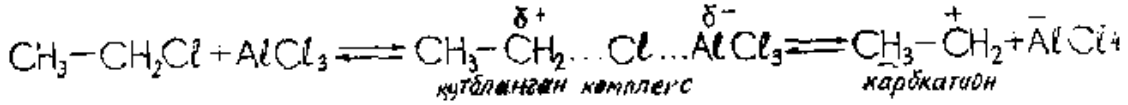

*Ҳосил бўлган σ- комплекс энди ароматик структурага эга бўлмаган беқарор катион.* σ- Комплексдаги тўртта π- электрон ҳалқадаги олтита углероддан бештасининг бешта орбиталида жойлашган, олтинчи углерод атоми эса тўйинган ҳолатга ўтади (*sp*²- гибридланган ҳолатдан *sp*³- гибридланган ҳолатга ўтади). H ва X ўринбосарларининг иккаласи ҳам ҳалқа текислигига перпендикуляр текисликда ётади.

Реакциянинг учинчи босқичида σ- комплекс протонни йўқотиб, барқарор бензол ҳосиласига айланади:



Алмашинган бензолнинг барқарор структураси ҳосил бўлишида σ- комплекснинг бешта углерод атоми орбиталларига жойлашган тўртта π- электронлари C—H боғидан водород протони ажралиши ҳисобига ҳосил бўлган иккита электрон билан бирикади ва электронлар секстетини ҳосил қилади.

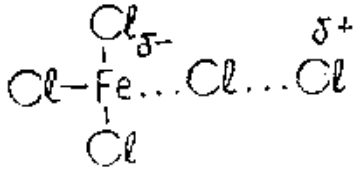
Энди $S_E$ реакцияларда электрофил заррачаларнинг ҳосил бўлиш йўллари билан танишиб чиқамиз. Алкиллаш реакциясида катализаторнинг роли ҳужумкор электрофил заррача (карбкатион ёки қутбланган комплекс) ни ҳосил қилишдадир:



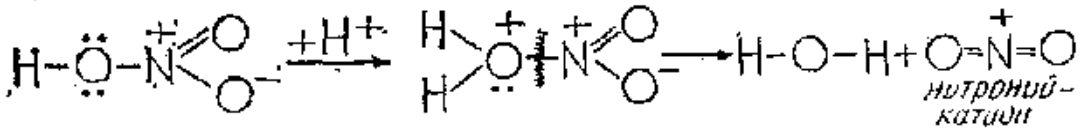
Галогенлаш реакциясида катализаторнинг вазифаси мусбат галоген ионни ҳосил қилиш ёки галоген молекуласидаги галоген-галоген боғини қутблашдан иборат:

$$Cl_2+FeCl_3 \rightleftharpoons FeCl_4^- + Cl^+$$

Бунда эркин $Cl^+$ ионн ҳосил бўлмасдан, балки темир (III)-хлорид таъсирида галоген молекуласи қутбланиши ҳам мумкин:



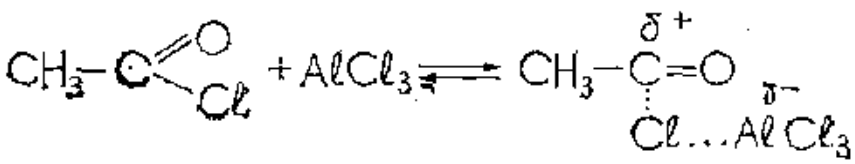
Нитролашда электрофил заррача (нитроний-катион) қуйидаги реакция бўйича ҳосил бўлади:




Нитроловчи аралашмадаги нитрат кислота ўзидан кучлироқ бўлган сульфат кислотага нисбатан асос хоссани намоён қилиб протонни бириктириб олади. Сўнгра ҳосил бўлган маҳсулот N—O боғи бўйича ларчаланиб нитроний-катионни ҳосил қилади.

Сульфолашда эса электрофил заррача сифатида $SO_3H^+$ (гидросульфон-ион) ҳосил бўлади: $3H_2SO_4 \rightarrow H_3O^+ + 2HSO_4^- + SO_3H^+$

Пировардида ациллаш реакциясида электрофил заррачанинг қуйидагича ҳосил бўлишини кўрсатиб ўтамиз:

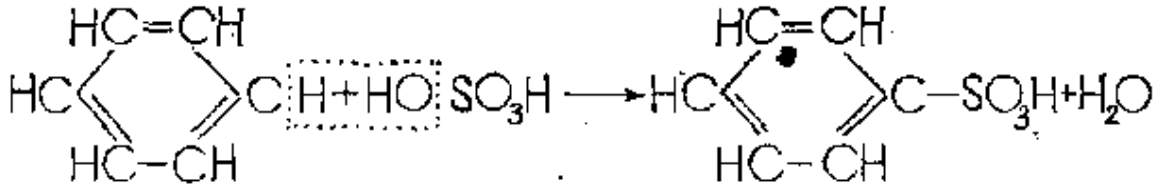


## АРОМАТИК СУЛЬФОКИСЛОТАЛАР

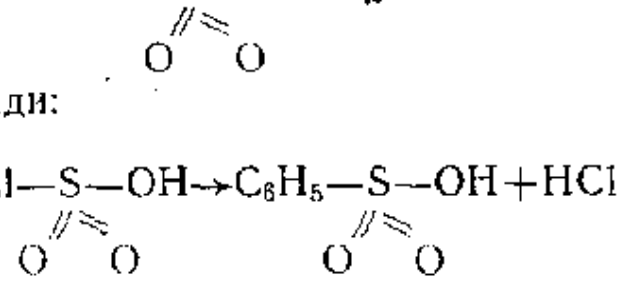
Бензол ҳалқасида сульфогруппа — $SO_3H$ бўладиган бирикмалар ароматик сульфокислоталар деб аталади.

### Олиниши

Ароматик сульфокислоталар ароматик углеводородларга сульфат кислота таъсир эттириш йўли билан олинади:



Баъзи ҳолларда сульфолаш реакциясида сульфат кислота ўрнида хлорсульфон кислота Cl—S—OH қўлланилади. Бунда реакция яна ҳам осон кетади:



**Физикавий хоссалари.** Ароматик сульфокислоталар гигроскопик кристалл моддалардир. Кучли қутбланган сульфогруппа туфайли улар сувда яхши эрийди, органик эритувчиларнинг кўпида эримайди.

**Химиявий хоссалари.** 1. Ароматик сульфокислоталар кучли кислоталар жумласига киради. Сувда эриганда тўла диссоциланади: $C_6H_5—SO_3H \rightleftharpoons C_6H_5SO_3^- + H^+$

2. Улар асослар билан реакцияга киришиб туз ҳосил қилади:

$$C_6H_5—SO_3H + NaOH \rightarrow C_6H_5—SO_3Na + H_2O$$

*бензолсульфокислота* — *натрий бензолсульфонат*

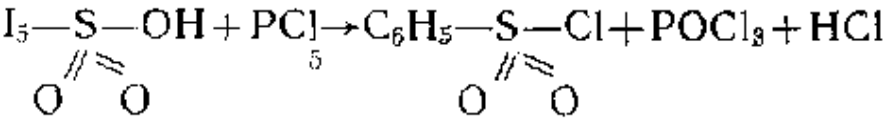
3. Сульфокислота тузларига ўювчи ишқорлар қўшиб қотиштирилса фенолятлар ҳосил бўлади:

$$C_6H_5—SO_2Na + 2NaOH \rightarrow C_6H_5—ONa + Na_2SO_3 + H_2O$$

$$2C_6H_5—ONa + H_2SO_4 \rightarrow 2C_6H_5OH + Na_2SO_4$$

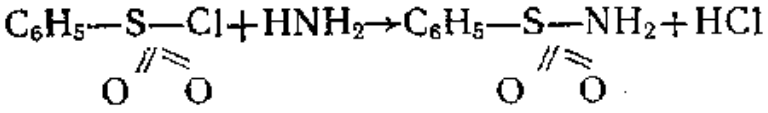
*фенол*

4. Ароматик сульфокислоталарнинг ароматик сульфохлоридларга айланиши. Ароматик сульфокислоталарга фосфорнинг галогенли бирикмалари таъсир эттирилганда ароматик сульфохлоридлар ҳосил бўлади:



*Бензолсульфохлорид*

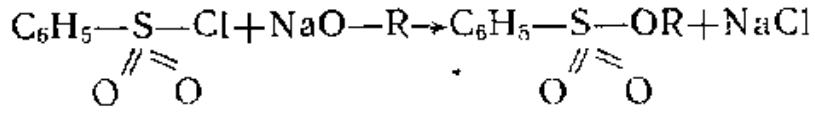
Сульфохлоридларга аммиак таъсир эттирилса, галоген атоми аминогруппага алмашиниб, сульфамидлар вужудга келади:



*сульфамид*

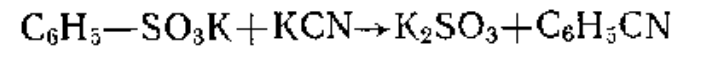
Фармацевтика саноатида сульфамидлардан муҳим дори-дармонлар, жумладан, дезинфекция қилувчи воситалар — хлорамин ва дихлораминлар олинади.

5. Борди-ю сульфохлоридларга алкоголят таъсир эттирилса, у ҳолда мураккаб эфирлар ҳосил бўлади:



*мураккаб эфир*

6. Сульфокислоталардан нитриллар олиш мумкин:



*бензонитрил*

*Шундай қилиб, ароматик сульфокислоталар дори-дармонлар* синтезида муҳим оралиқ маҳсулот ҳисобланади.

## КЎП ҲАЛҚАЛИ АРОМАТИК УГЛЕВОДОРОДЛАР

Молекуласида ўзаро боғланган икки ва ундан ортиқ бензол ҳалқаси бор моддалар кўп ҳалқали ароматик углеводородлар деб аталади.

Кўп ҳалқали ароматик углеводородлар икки группага бўлинади: 1). Туташ бензол ҳалқали ароматик углеводородлар. Бу группа бирикмаларда бензол ҳалқалари бир-бири билан шундай боғланганки, уларда баъзи углерод атомлари умумий ҳисобланади. *Бундай моддалар конденсирланган бензол ҳалқаларидан* ташкил топган углеводородлар деб ҳам аталади.

2). Туташмас бензол ҳалқали кўп ядроли ароматик углеводородлар. Бу бирикмаларда бензол ҳалқалари бир-бири билан бевосита ёки углерод атомлари орқали боғланган бўлади. Бу хил моддаларни яна конденсирланмаган бензол ҳалқаларидан ташкил топган бирикмалар деб қараш мумкин.

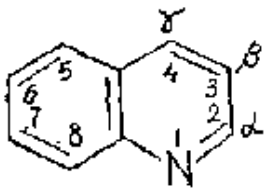
Энди ҳар иккала группа моддаларни айрим-айрим кўриб чиқамиз.

### ТУТАШ БЕНЗОЛ ҲАЛҚАЛИ АРОМАТИК УГЛЕВОДОРОДЛАР

#### *НАФТАЛИН*

Нафталин $C_{10}H_8$ конденсирланган иккита бензол ҳалқасидан ташкил топган бўлиб, унинг молекуласида ҳар иккала бензол ядросига тегишли бўлган иккита умумий углерод атоми мавжуд.

Нафталиннинг молекуляр формуласини дастлаб рус олими А. А. Воскресенский аниқлаган, кейинчалик эса унинг тузилишини Эрленмейер қуйидагича ифодалаган:

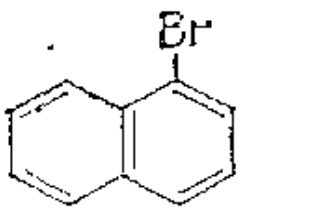


Нафталиннинг тузилиши бензол тузилишига жуда ўхшашдир. Рентгенографик текширишлар нафталин молекуласи бензол молекуласига ўхшаш текис тузилганлигини кўрсатди, бироқ нафталиндаги атомлараро масофа бензол молекуласидаги атомлараро масофа (1,40 Å) каби тенг бўлмай, балки 1,36 Å дан 1,42 Å гача боради.

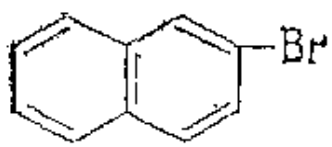
Нафталиннинг тузилишини химиявий ва физикавий усуллар билан чуқур ўрганиш шуни кўрсатдики, нафталин молекуласида ҳам бензол молекуласидаги каби одатдаги оддий ва қўш боғлар йўқ, бироқ электронлар зичлиги углерод атомлари атрофида бензолдагидек бир текис тақсимланмаган. Нафталин ва бензолда электронлар зичлигининг бундай тақсимланиши уларнинг химиявий реакциялари орасида ўхшашлик ва фарқ бўлишига олиб келади.

Нафталин молекуласидаги углерод атомлари атрофида электрон зичлигининг текис тақсимланмагани шу углерод атомларидаги водородларнинг хоссаларида намоён бўлади. Шунга кўра нафталин молекуласидаги углерод атомларининг ҳолатини юқоридаги формулада кўрсатилгандек белгилаймиз.

Маълумки, нафталин молекуласидаги ўнта углероддан иккитаси ҳар иккала бензол ҳалқасига тегишли умумий углерод атомлари ҳисобланади. Нафталиннинг қолган саккизта углерод атомининг тўрттаси шу умумий углерод атомлари билан бевосита боғланган, улар одатда α билан белгиланади. Қолган тўртта углерод атомлари эса β билан белгиланади. α- ва β- ҳолатлардаги углерод атомларида электрон зичлиги турлича бўлгани учун битта ўринбосари бор нафталин ҳосилаларининг икки хил изомери бўлади. Масалан: монобромнафталин қуйидаги икки изомер кўринишида мавжуддир:




α-бромнафталин




β-бромнафталин

Баъзан нафталин молекуласидаги углерод атомларининг ҳолатини α- ва β- ҳарфлари билан белгиламасдан, балки нафталиннинг

тузилиш схемасида кўрсатилганидек 1 дан 8 гача бўлган рақамлар билан белгиланади. 1, 4, 5, 8- ҳолатлар мутлақо бир хил бўлиб, улар α- ҳолатларга мос келади. Шунингдек, 2, 3, 6, 7- ҳолатлар ҳам тенг қийматли бўлиб, β- ҳолатларга мос келади.

### Олиниши ва қўлланилиши

Тошкўмир смоласи таркибида 8—10% нафталин бўлади. Тошкўмир смоласи фракциялаб ҳайдалганда нафталин асосан карбол мойи фракциясига ўтади. Карбол мойи фракциясидаги феноллар нафталиндан ишқорда эритиб ажратиб олинади. Сўнгра эса қолдиқдаги нафталин вакуумда ҳайдалади ва сублиматлаб тозаланади. Нафталинни синтезлаш усули билан ҳам олиш мумкин. Бироқ, нафталинни тошкўмир смоласидан олиш арзонлиги сабабли уни синтезлаб олиш амалий аҳамиятга эга эмас.

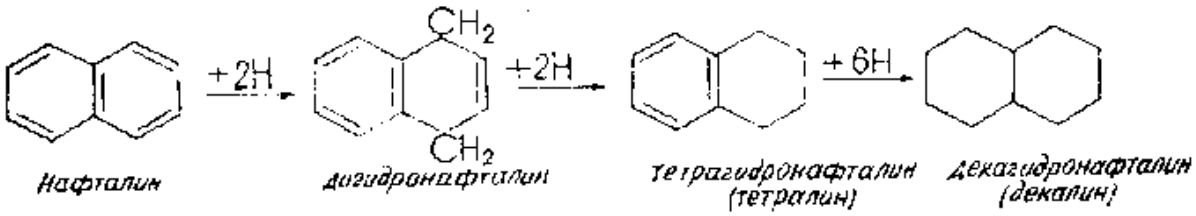
Нафталин ўзининг кўп сонли ҳосилалари билан бўёқлар, дорилар, портловчи моддалар олишда кенг қўлланилади.

**Физикавий хоссалари.** Нафталин ўзига хос ҳидли, ялтироқ оқ кристалл модда. Учувчан ва осон сублиматланади. 88°С да суюқланади. Нафталин сувда эримайди, иссиқ спиртда, эфирда ва бензолда эрийди.

**Химиявий хоссалари.** Нафталин худди бензол сингари ароматик характерга эга, яъни у осон галогенланади, нитроланади, сульфоланади ва ҳоказо. Шу билан бирга нафталин бирикиш реакциясига бензолга нисбатан осон киришади.

*I. Водороднинг бирикиши*

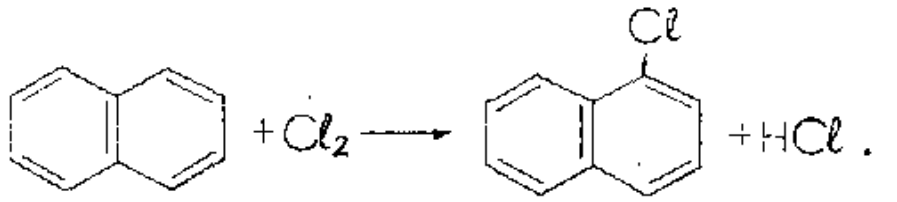
Нафталин молекуласининг α- ҳолатида электронлар зичлиги ортиқчароқ бўлиши сабабли нафталин бензолга қараганда кўпроқ «тўйинмаганлик» ни намоён қилади. Шунинг учун нафталин бензолга нисбатан осон гидрогенланади. Гидрогенланиш шароитига қараб дигидронафталин, тетрагидронафталин ва декагидронафталин ҳосил бўлади:




*II. Водород атомларининг ўрин алмашиниши*

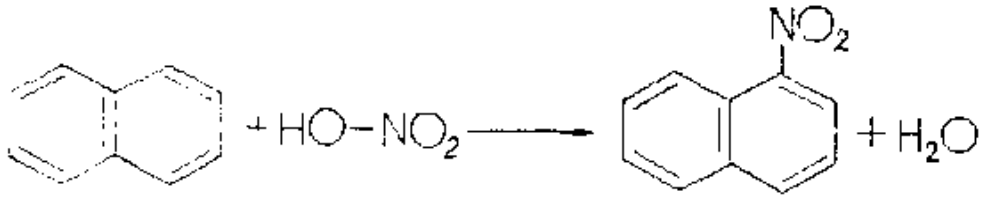
Нафталин ўрин алмашиниш реакциясига бензолга қараганда осон киришади. Бу реакция натижасида ўринбосар деярли ҳамма вақт α- ҳолатдаги водород атомига алмашинади. β- изомерлари бошқа моддалар орқали олинади ёки реакция шароити ўзгартирилади.

1. Нафталин галогенланганда, асосан, α-галоген нафталинлар ва 5% атрофида β-галоген нафталинлар ҳосил бўлади:



Галоген яна таъсир эттирилаверса дигалоген ва ниҳоят полигалоген нафталинлар аралашмаси ҳосил бўлади. Катализатор иштирокида эса нафталин молекуласидаги водороднинг ҳаммасини ҳам хлорга алмаштириш мумкин.

2. Нафталинни нитролашда ҳам асосий маҳсулот α-нитронафталин ҳисобланади:

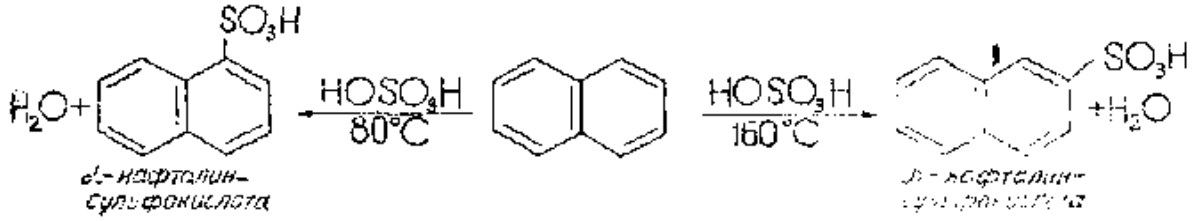


β-нитронафталин бир неча оралиқ маҳсулотлари орқали билвосита йўл билан олинади. α- ва β-нитронафталинлар сариқ кристалл моддалардир.

Нитролашни шиддатли равишда олиб бориб нафталин молекуласига 2, 3 ва 4 нитрогруппа киритиш мумкин. Полинитронафталинлар портловчи моддалар сифатида ишлатилади.

3. Нафталинни сульфолаш реакцияси температурага қараб ҳар хил йўналишда бориши мумкин. 80°С да фақат α-нафталинсульфокислота, 160°С да эса, асосан, β-нафталинсульфокислота ҳосил бўлади.

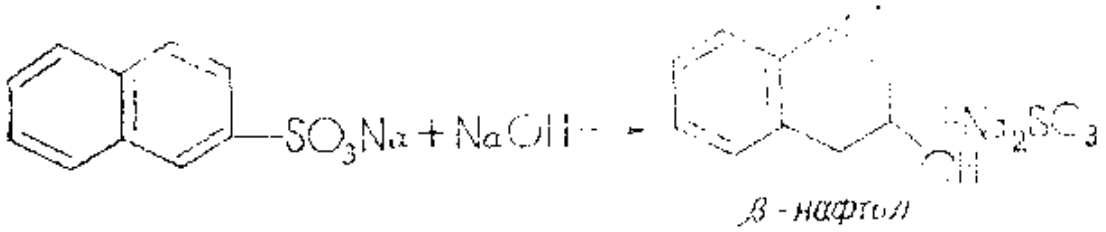
α-нафталинсульфокислота сульфат кислота иштирокида 160°С гача қиздирилганда ҳам β-нафталинсульфокислотага айланади.




β-нафталинсульфокислота бошқа бир қанча β-алмашинган нафталин ҳосилаларини олишда дастлабки маҳсулот сифатида катта аҳамиятга эга.

4. Нафталин молекуласидаги водородларни гидроксилга тўғридан-тўғри алмаштириб бўлмайди. Бунинг учун аввало нафталин-

дан α- ва β- нафталинсульфокислоталар олиниб, сўнгра уларнинг натрийли тузларини NaOH билан қиздирилади. Бунда сульфогруппа гидроксил группага алмашинади ва тегишли нафтоллар ҳосил бўлади.




β - нафтол

Нафтоллар сувда ёмон эрийдиган кристалл моддалардир, химиявий хоссалари жиҳатидан фенолларга ўхшаш. Нафтоллар ишқорларда осон эриб нафтолятлар ҳосил қилади:

$$C_{10}H_7OH + NaOH \rightarrow C_{10}H_7ONa + H_2O$$

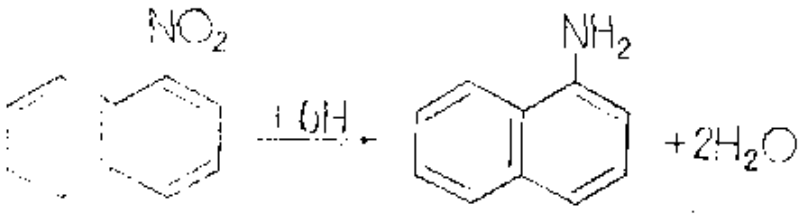
Нафтоллар ҳам фенолларга ўхшаш темир (III)- хлорид билан бўялган бирикмалар беради, чунончи α- нафтол у билан бинафша рангли чўкма, β- нафтол эса яшил ранг ва чўкма беради.

Медицинада β- нафтол ичак касалликларини даволашда дезинфекцияловчи восита сифатида ишлатилади.

α- ва β- нафтоллар кўп миқдорда бўёқлар олишда ишлатилади.

5. Нафталин молекуласидаги водород атомларини аминогруппага алмаштирилса нафтиламинлар ҳосил бўлади (нафталин қолдиғи $C_{10}H_7$ нафтил деб юритилади).

α- нафтиламин α- нитронафталинни қайтариб олинади:

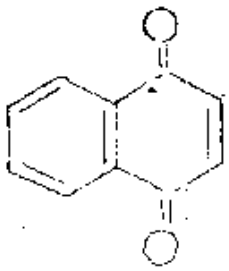



β- нафтиламин ҳам β- нитронафталинни қайтариб олинса бўладиқу, аммо β- нитронафталин қимматроқ модда. Шунинг учун β-нафтиламин нафтолга аммоний бисульфит қўшиб автоклавда 150°С да қиздириш йўли билан олинади.

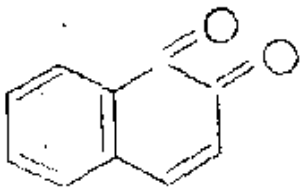
α- ва β- нафтиламинлар — кристалл моддалар бўлиб, бўёқ моддалар тайёрлашда кўп миқдорда ишлатилади.

### *III. Нафталиннинг оксидланиши*

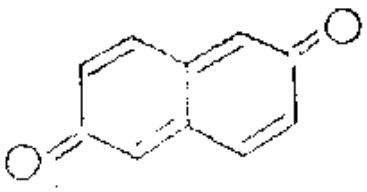
Нафталин ёки унинг окси- ва аминоҳосилалари оксидланганда нафтохинонлар ҳосил бўлади. Нафтохинонлар уч хил кўринишда мавжуд бўлади: 1,4- нафтохинон (α- нафтохинон), 1,2- нафтохинон (β- нафтохинон) ва 2,6- нафтохинон (амфинафтохинон):



1,4 -нафтохинон



1,2 -нафтохинон



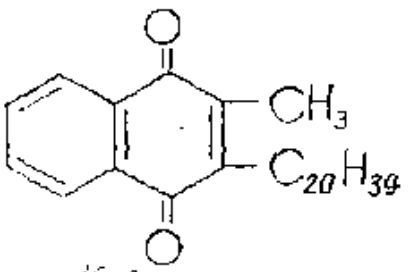
2,6 -нафтохинон

Буларнинг ичида 1,4- нафтохинон энг кўп аҳамиятга эга. У сариқ игнасимон кристаллар кўринишида бўлиб, учувчан, ўткир қитиқловчи ҳидга эга.

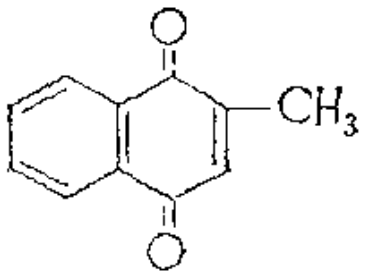
1,4- нафтохинон ҳалқаси К витамини молекуласининг асосида ётади. К витамини химиявий жиҳатдан 2- метил-3- фитил-1,4- нафтохинондир.

К витамини яшил ўтларда, баргларда, сабзавотларда кўп сақланади. У сариқ рангдаги мойсимон модда бўлиб, сувда эримайди. Медицинада антигеморрагик препарат сифатида қўлланилади.

Кейинги тадқиқотлар антигеморрагик таъсир кўрсатиш учун *фитил группанинг мавжуд бўлиши шарт эмаслигини*, 1,4- нафтохиноннинг қатор ҳосилалари, жумладан, 2- метил- 1,4- нафтохинон ҳам *шундай таъсирга эга эканлигини* кўрсатди. 2- метил- 1,4-нафтохинон синтетик усул билан осон ҳосил қилинади ва одатда ўзининг сувда эрийдиган ҳосилалари кўринишида К витамини ўрнида қўлланилади:

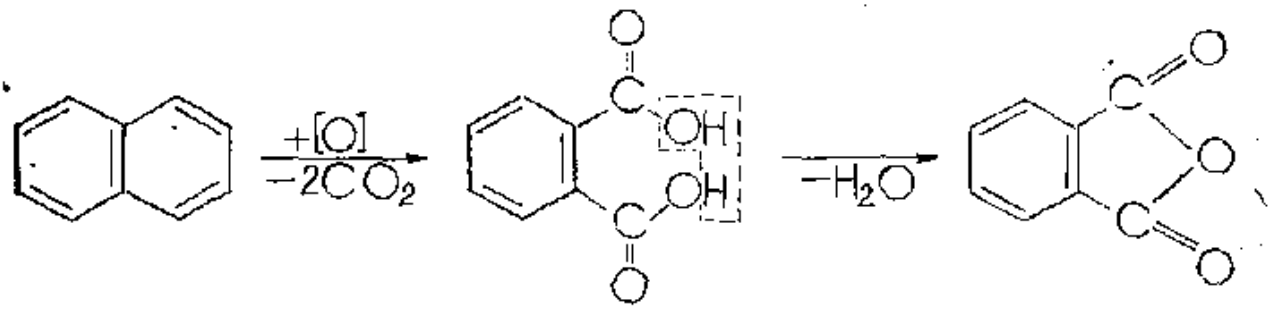



К витамини




2 - метил - 1,4 - нафтохинон

Нафталин шиддатли оксидланганда фтал кислота ҳосил бўлади. Бунинг учун нафталин буғларининг ҳаво билан аралашмаси 460—480°С да $V_2O_5$ катализатори устидан ўтказилади. Бу шароитда аввал фтал кислота ҳосил бўлиб, кейинчалик у бир молекула *сув ажратади ва фтал ангидридга ўтади:*

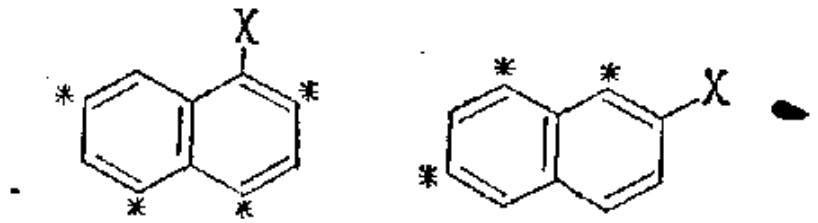



*нафталин* *Фтал кислота* *Фтал ангидрид*

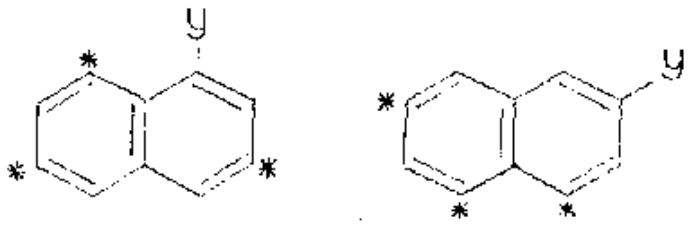
Фтал ангидрид фталеинларнинг синтезида кўп миқдорда ишлатилади.

Биз юқорида моноалмашинган нафталин ҳосилаларини олиш ҳақида фикр юритдик. *Ди-, три-* ва умуман полиалмашинган нафталин ҳосилаларини олишда кириб келаётган янги ўринбосар нафталин ҳалқасидаги қайси ҳолатни эгаллайди деган савол туғилиши табиийдир. Нафталин ҳалқасига кираётган иккинчи ўринбосарнинг ҳолати, яъни унинг қайси углероддаги водороднинг ўрнини олиши, ҳалқадаги мавжуд ўринбосарнинг табиатига ва турган ҳолатига боғлиқ. Бунда икки ҳол бўлиши мумкин:

1. Агар мавжуд ўринбосар биринчи тур ўринбосарлар жумласига кирса, у ҳолда α (1) ҳолатда турган шу ўринбосар кейинги ўринбосарни 2, 4, 5, 7- ҳолатларга, β (2) ҳолатда турган бўлса — 1,6 ва 8- ҳолатларга йўналтиради:



2. Агар мавжуд ўринбосар иккинчи тур ўринбосарлар жумласига кирса, у ҳолда α (1) ҳолатда турган шу ўринбосар иккинчи ўринбосарни 3, 6, 8- ҳолатларга, β (2) ҳолатда турган бўлса — 4, 5 ва 7- ҳолатларга йўналтиради:

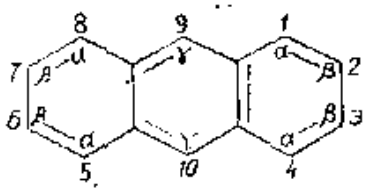


Умуман, навбатдаги ўринбосарнинг нафталин ҳалқасидан ўрин олиш қондаси бензолдагидан анча мураккаб. Бу, аввало, бир ўринбосарли нафталиндаги икки қўшни ҳолат ўринбосарга нисбатан ҳар хиллиги билан тушунтирилади. Масалан, 2- ҳолатда турган ўринбосарга нисбатан 1- ва 3- ҳолатлар ҳар хил. Бир ўринбосарли бензол ҳосилаларида эса иккала *орто-* ҳолат бир хил.

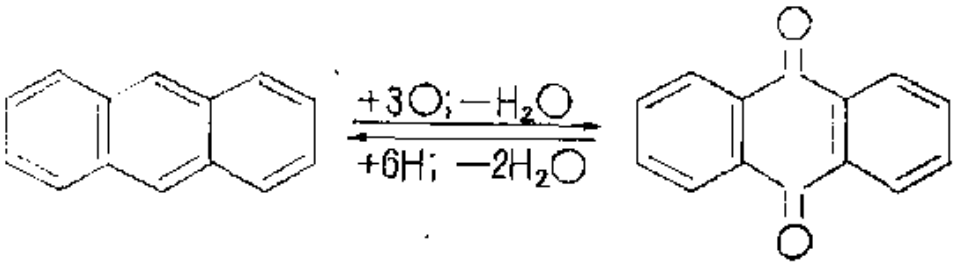
### *АНТРАЦЕН ВА ФЕНАНТРЕН ГРУППАСИ*

Антрацен ва фенантрен ўзаро изомер бирикмалар бўлиб, умумий $C_{14}H_{10}$ молекуляр формула билан ифодаланади. Бу бирикмалар тошкўмир смоласини фракциялаб ҳайдаганда ҳосил бўладиган «антрацен мойи» фракциясидан ажратиб олинади.

**Антрацен** химиявий тузилиши жиҳатидан ўзаро конденсирланган учта бензол ҳалқасидан иборат.



Антраценнинг бундай тузилишга эга эканлигини уни антрахинондан олинишн тасдиқлайди:



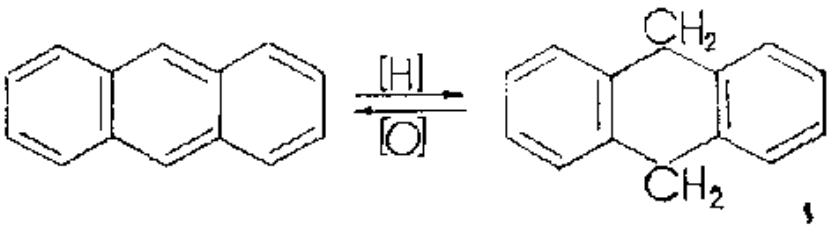

*антрацен* *антрахинон*

Антраценнинг учала ҳалқаси ҳам бир текисликда ётади.

*Антрацен ҳосилаларини рационал номенклатура бўйича номлаш* учун водород тутган углерод атомлари юқоридаги формулада кўрсатилганидек номерланади ёки ҳарфлар билан белгиланади. Антрацендаги 1, 4, 5, 8- ҳолатлар α- ҳолат, 2, 3, 6, 7- ҳолатлар β- ҳолат ва 9, 10- ҳолатлар γ- ёки *мезо* ҳолат деб аталади.

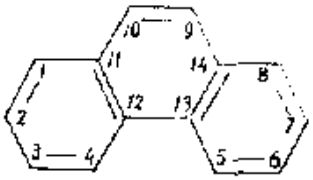
Антрацен 217°С да суюқланадиган рангсиз кристалл, у иссиқ бензолда эрийди, спирт ва эфирда қийин эрийди, сувда эса эримайди.

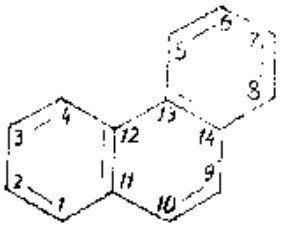
Антраценга ажралиб чиқаётган водород таъсир эттирилса у водородни бириктириб олиб дигидроантрацен ҳосил қилади. Дигидроантрацен оксидланганда осонлик билан антраценга айланади:




Антрацен ҳосилаларидан антрахинон ва унинг алмашинган бирикмалари катта аҳамиятга эга. Антрахинонниинг алмашинган ҳосилалари ва уларнинг медицинада ва техникада қўлланиши билан биз XV бобда танишамиз (394-бетга қ.).

**Фенантрен** $C_{14}H_{10}$ — *антраценнинг изомери бўлиб*, 101°С да суюқланадиган кристалл модда. Фенантрен ҳам учта олти аъзоли цикллардан ташкил топган бўлиб, унинг формуласи қуйидаги икки кўринишда ифодаланади:



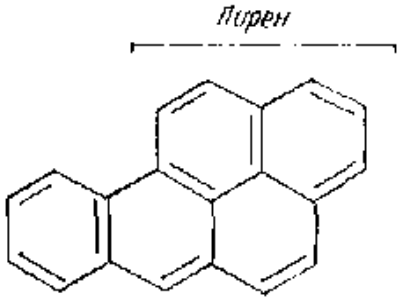


Бу формулаларнинг иккаласи ҳам аслида бир хил. Фенантрен ҳосилаларини ифодалаш учун унинг атомлари юқоридаги формулаларда кўрсатилгандек номерланади.

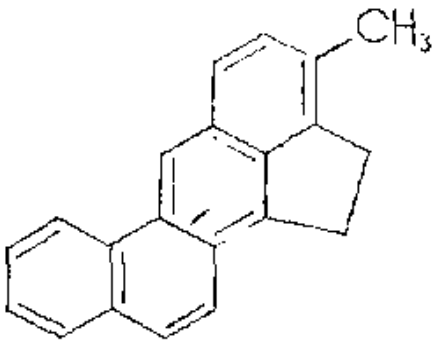
Фенантреннинг 1—4 ва 5—8 углерод атомларини тутган четки ҳалқалари бензолга ўхшаш ароматик характерга эга. Ўрта ҳалқанинг 9- ва 10-углерод атомлари орасидаги қўш бог деярли расмий қўш бог характерига эга. Шунинг учун фенантрен 9- ва 10-ҳолатларда тўйинмаганлигини намоён қилади — бромни осон бириктириб олади, осон оксидланади ва ҳоказо.

Фенантрен техника аҳамиятига эга эмас, аммо фенантрен ҳалқаси бир қанча физиологик таъсир қилиш хусусиятига эга бўлган бирикмалар асосини ташкил қилади. Қисман гидрогенланган фенантрен ядроси морфин, кодеин каби алкалоидлар, юрак гликозидлари, жинсий гормонлар ва баъзи бир витаминлар молекуласининг асосида ётади.

Баъзи бир кўп ҳалқали конденсирланган аренлар канцероген таъсирга эга. Улар рак касаллигининг келиб чиқиши ва профилактикаси билан боғлиқ ҳолда кенг миқёсда ўрганилмоқда. Бу моддалар жумласига тамаки тутунида аниқланган 3, 4- бензпирен ва холестериндан ҳосил бўлиши мумкин бўлган метилхолантрен киради:



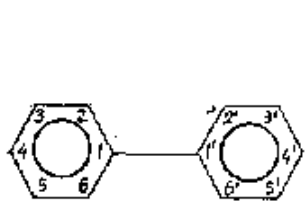

3,4 - Бензпирен



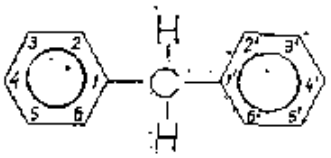

Метилхолантрен

## ТУТАШМАС БЕНЗОЛ ҲАЛҚАЛИ КЎП ЯДРОЛИ БИРИКМАЛАР

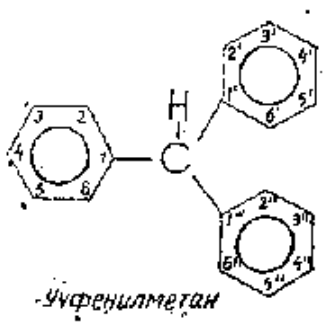
Бу бирикмаларда бензол ҳалқалари бир-бири билан бевосита ёки битта углерод орқали бириккан бўлади. Чунончи, икки ёки ундан ортиқ бензол ҳалқалар бир-бири билан бевосита бирикиб *дифенилни*, битта углерод орқали бирикиб *дифенилметан* ёки *трифенилметанни* ҳосил қилиши мумкин:



*Дифенил*



*Дифенилметан*



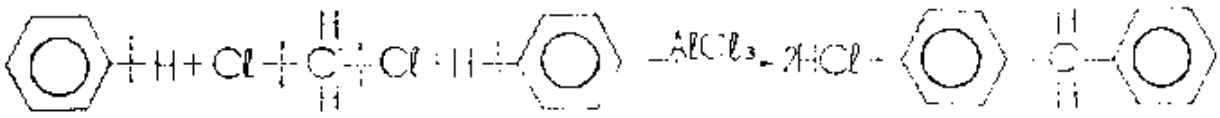
*Учфенилметан*

**Дифенил** ёки **фенилбензол** тошкўмирни қуруқ ҳайдаганда ҳосил бўлади ва тошкўмир қатронидан ажратиб олиниши мумкин. Бундан ташқари, уни синтетик усул билан бензол буғларини қиздирилган найлар орқали ўтказиб ҳосил қилиш мумкин:

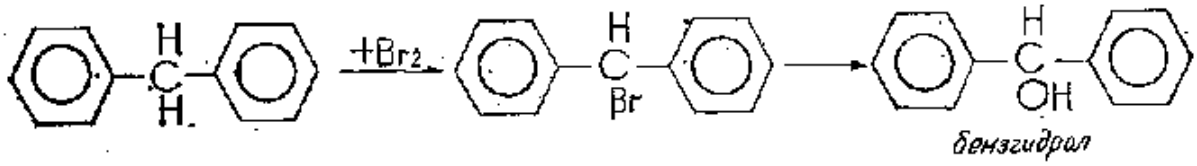
$$2C_6H_6 \rightarrow C_6H_5{-}{-}C_6H_5 + H_2$$

Дифенил рангсиз кристалл модда, 70°С да суюқланади, сувда эримайди.

**Дифенилметан** ёки **бензилбензолни** Фридель- Крафтс усули бўйича дихлорметанга бензол таъсир эттириб олиш мумкин:

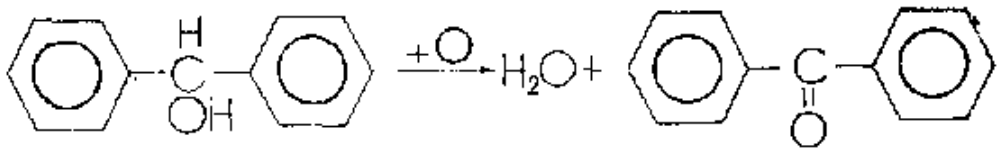


Дифенилметан апельсин ҳидли рангсиз игнасимон кристалл модда — 26°С да суюқланади. Дифенилметандаги водород атомлари ҳаракатчан бўлиб уни галогенларга, масалан, бромга алмаштириш мумкин. Агар ҳосил бўлган галогенли ҳосилага ишқор таъсир эттирилса, у бензгидролга айланади:

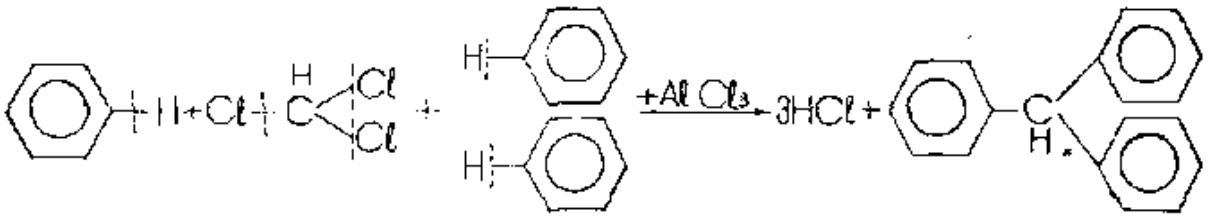


*бензгидрол*

Бензгидрол оксидланганда эса бензофенон ёки дифенилкетон ҳосил бўлади.



**Учфенилметаннинг** формуласи билан юқорида танишган эдик. Уни Фридель — Крафтс реакцияси бўйича хлороформ ва бензолдан олиш мумкин:



Учфенилметан — рангсиз кристалл модда. Учфенилметаннинг марказий углерод атомидаги водород атоми анчагина ҳаракатчан. Унинг ҳаракатчанлигини кучли ишқорий реагентлар, масалан натрий амиди таъсирида металларга ўрин алмашинишида ҳамда осон оксидланиб учфенилкарбинолга айланишида кўриш мумкин:

$$(C_6H_5)_3CH + NaNH_2 \rightarrow (C_6H_5)_3C^-Na^+ + NH_3$$

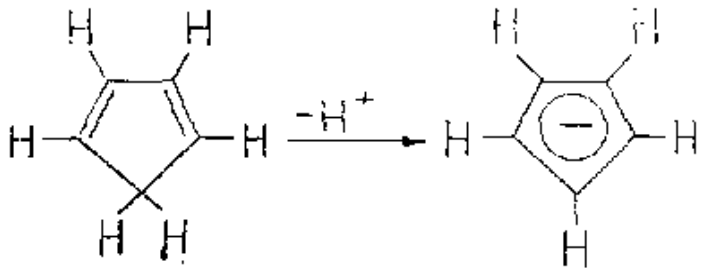
$$(C_6H_5)_3CH + O \rightarrow (C_6H_5)_3C{-}OH$$

*учфенилкарбинол*

Учфенилметан ҳалқаси учфенилметан бўёқлари молекулаларининг асосида ётади.

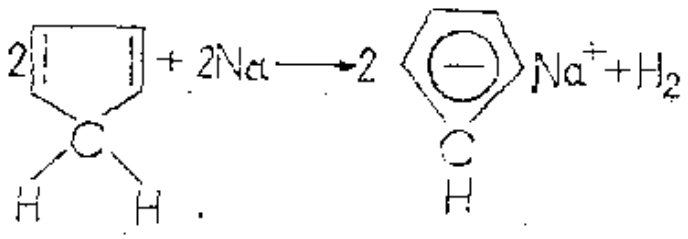
## БЕНЗОИД БЎЛМАГАН АРОМАТИК СИСТЕМАЛАР. ХЮККЕЛНИНГ АРОМАТИКЛИК ҚОИДАСИ

Бензоид бўлмаган ароматик бирикмалар деб бензол ҳалқаси бўлмаган, лекин ароматик хусусиятни намоён қилувчи карбоциклик бирикмаларга айтилади. Бу бирикмалар бирикиш реакцияларига осон киришмаслиги билан бир қаторда барқарор бирикмалардир. Бензоид бўлмаган беш аъзоли барқарор ароматик анион — циклопентадиенил анионидир. Циклопентадиенил аниони ҳосил бўлишида ароматик секстет беш аъзоли циклопентадиеннинг углерод атомларидаги электронларга битта электроннинг бирикиши ҳисобига ҳосил бўлади, яъни циклопентадиендан водород протони ажралади:



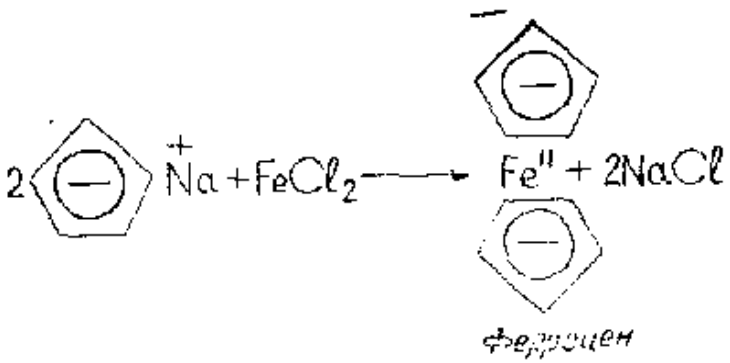
*циклопентадиен* *Циклопентадиенил аниони*

Бу реакцияни амалда ўтказиш учун циклопентадиеннинг ксилолдаги қайнаб турган эритмасига порошоксимон натрий метали таъсир эттирилади. Бунда метилен группадаги ҳаракатчан водород атомларидан бири ажралиб чиқади ва циклопентадиенил аниони сақловчи циклопентадиенил- натрий ҳосил бўлади:



Циклопентадиенил анионининг ароматик хоссалари унинг барқарорлигида ҳамда электрофил ўрин олиш реакциялари натижасида галогенли ҳосилалар, сульфоҳосилалар беришида намоён бўлади.

**Металлоценлар.** Асримизнинг 50-йилларидан бошлаб циклопентадиенил анионининг темир группаси металлари катионлари билан ҳосил қилган бирикмалари — металлоценлар катта қизиқиш уйғота бошлади. Металлоценлардан биринчиси ва батафсил ўрганилгани ферроцендир. Ферроцен ҳар хил усуллар, чунончи циклопентадиенил-натрийга темир (II)-хлорид таъсир эттириш билан синтезлаш мумкин:



Ферроцен

Ферроцен — 174°С да, суюқланадиган зарғалдоқ кристалл модда, у органик эритувчиларда яхши эрийди, сувда эса эримайди. У оддий металлорганик бирикмалардан барқарорлиги билан фарқланади. Ферроцен 470°С гача қиздирилганда ҳам, HCl ва NaOH ларнинг сувли эритмалари билан қайнатилганда ҳам парчаланмайди.

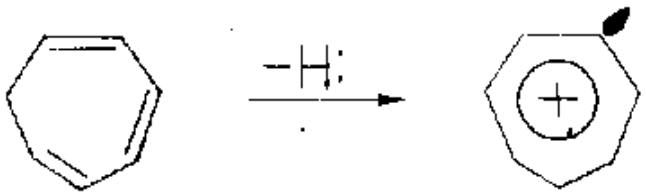
Ферроцен ароматик бирикмаларнинг хоссаларини намоён қилади: у ацетил хлорид билан Фридель-Крафтс реакциясига киришади, осон сульфоланади, аммо бириктириш реакцияларига киришмайди.

Ферроцен оксидланганда темир уч валентли ҳолатга ўтади ва зангори рангдаги ферроциний ioни $[Fe^{III}(C_5H_5)_2]^+$ ҳосил бўлади. Ферроцен техникада антидетонатор сифатида, медицинада эса темирнинг органик препарати сифатида қўлланади.

Ҳозирги вақтда турли металлар сақлаган қатор металлоценлар маълум бўлиб, уларга бинафша рангдаги кобальтоцен $(C_5H_5)_2Co$, қизил рангдаги хромоцен $(C_5H_5)_2Cr$ ва бошқаларни мисол қилиб кўрсатиш мумкин.

Етти аъзоли барқарор катион — циклогептатриенил (тропилий) катиони — $C_7H_7^+$ да ҳам олтита электрон бўлади ва ароматик

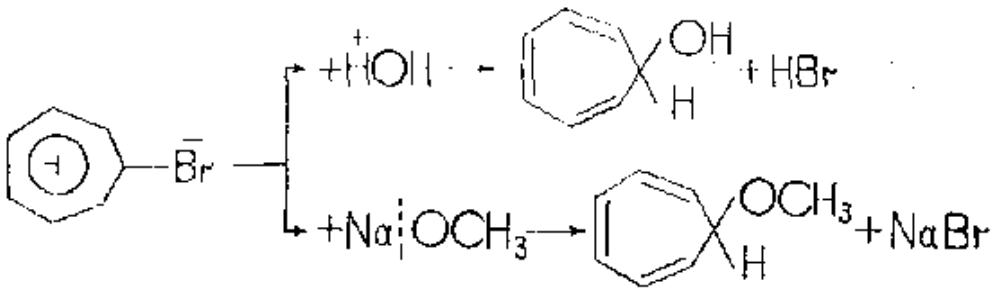
хусусиятни намоён қилади. Агар циклопентадиенил аниони ҳосил бўлишида ароматик секстет беш аъзоли циклопентадиеннинг углерод атомларидаги электронларга битта электроннинг бирикиши ҳисобига ҳосил бўлган бўлса, тропилий катиони ҳосил бўлишида ароматик секстет циклогептатриеннинг еттита углерод атомларидан битта электроннинг ажралиши, яъни гидрид-ионнинг ажралиши ҳисобига ҳосил бўлади:




*циклогептатриен* *Тропилий катиони*

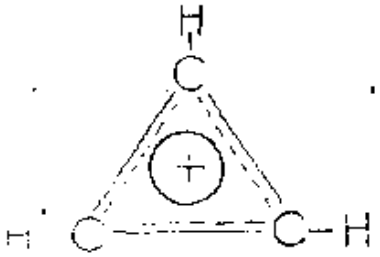
Тропилий катиони олтита ўзаро таъсирлашган π-электронлар секстетини сақлайди ва барқарордир. Тропилий тузлари сувда яхши эрийди, органик эритувчиларда эса эримайди. Тропилий хлорид ёки тропилий бромиднинг сувли эритмаларига кумуш катиони таъсир эттирилса, галоген кумуш галогенид ҳолида тўлиқ чўкади. Бу галоген тропилий катиони билан ионли боғланишда эканлигини исботлайди.

Мусбат зарядланган тропилий катиони нуклеофил реагентлар билан осон реакцияга киришади, натижада тропилий катиони тропилиденнинг нейтрал ҳосилаларига айланади. Масалан, сув билан реакцияга киришиб карбинолга, натрий метилат билан реакцияга киришиб эса метокситропилиденга айланади:

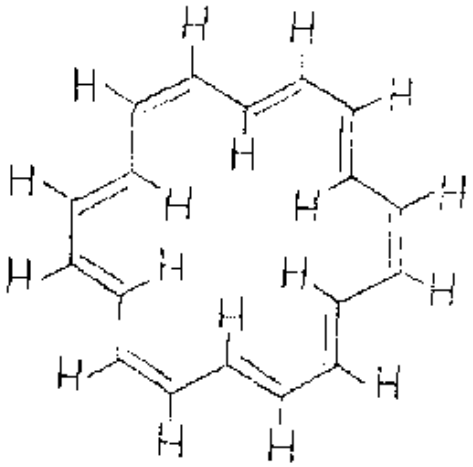



**Хюккелнинг ароматиклик қоидаси.** 1931 йилдаёқ Э. Хюккель квант-механикавий ҳисобларга асосланган ҳолда ўзаро таъсирлашган қўш боғли ясси ҳалқалардаги ёпиқ электрон қобиқ фақат 6 та π-электронлардагина ҳосил бўлиб қолмай, балки электронлар сони 2, 10, 14, 18 га тенг бўлганда ҳам ҳосил бўлиши мумкинлигини кўрсатиб берди. Хюккель қоидасига мувофиқ $4n+2$ π-электрон сақлаган, ўзаро таъсирлашган боғлар тутган ҳамма ҳалқалар ароматик турғунликка эга бўлади (бу ерда $n=0, 1, 2, 3$ ва бошқалар).

Хюккель қоидасига кўра энг оддий ароматик система $2\pi$-электронли циклопропенилий катиони бўлиши керак. Ҳақиқатан ҳам охирги вақтда

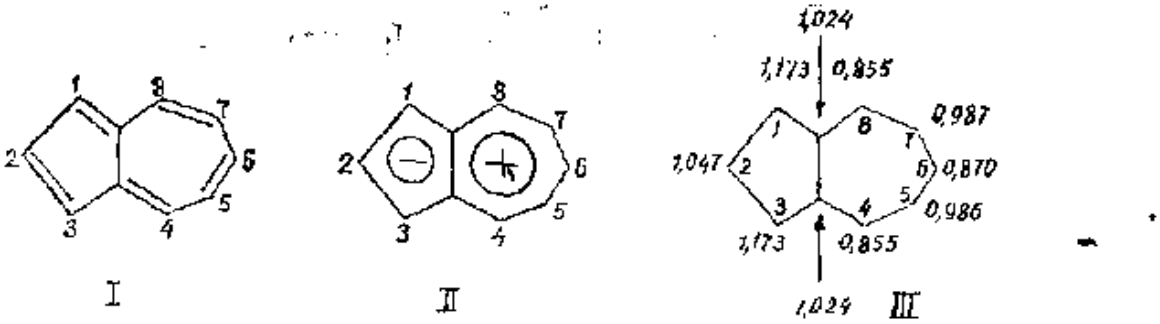


бу янги ароматик системанинг баъзи бир тузлари ва ҳосилалари синтез қилинди. 18 та π-электрон сақлаган ароматик структурага мисол қилиб яқинда синтез қилинган циклооктадеканонаен $C_{18}H_{18}$-ни келтириш мумкин ($4n+2$, бу ерда $n=4$):



Бу бирикма маълум ароматик хоссаларга эга, у ясси структурали бўлиб, 230°С гача қиздиришга чидамлидир.

**Азулен** — циклопентадиен ва циклогептатриен ҳалқаларининг конденсирланишидан ҳосил бўлган углеводороддир. Шунинг учун ҳам у яна циклопентадиеноциклогептатриен деб аталади:




I II III

Азуленнинг юқорида келтирилган формулаларидан биринчиси бешта қўш боғ сақлаган «классик» формуладир. II формула бензоид бўлмаган ароматик бирикмаларнинг тузилиши ҳақидаги ҳозирги замон электрон тасаввурларни ифодалайди. Азулен 10 та углерод атомларининг ҳар бири $p$-орбиталга эга. Бироқ бу $p$-орбиталлар ягона электрон системани ҳосил қилса-да, электрон зичлик беш ва етти аъзоли ҳалқаларда бир хил эмас. Беш аъзоли

ҳалқа ҳам, етти аъзоли ҳалқа ҳам *p*-электронларнинг ароматик секстетига эга бўлишга интилиши туфайли беш аъзоли ҳалқа етти аъзоли ҳалқадан битта электрон қабул қилиб олади. Натижада, беш аъзоли ҳалқа манфий, етти аъзоли ҳалқа эса мусбат зарядга эга бўлиб қолади. Бу азулен молекуласида анчагина диполь моментининг мавжудлиги билан, шунингдек квантмеханикавий ҳисоблашлар натижасида исботланган.

Квантмеханикавий ҳисоблашлар азуленнинг ҳар бир углерод атомидаги электрон зичликни аниқлашга имкон берди (III формула). Ундан кўриниб турибдики, 1, 2 ва 3 углерод атомларида электрон зичлик бирдан ортиқ, 4—8 углерод атомларида эса бирдан кам, ҳар иккала ҳалқа учун умумий бўлган углерод атомларида эса электрон зичлик бирдан озгина юқори, холос.

Алмашинмаган азулен табиатда учрамайди, у қатор синтетик усуллар *билан олинган. Азулен* 99°С да суюқланадиган кўк тусдаги кристалл модда. Азуленнинг ҳосилалари ҳам кўк ёки кўк-бинафша рангга бўялган.

Азулен учун ароматик бирикмаларнинг кўпчилик реакциялари хосдир. Табиийки, электрофил ўрин олиш реакциялари беш аъзоли ҳалқадаги водородлар ҳисобига, биринчи навбатда, 1- ва 3-ҳолатлардаги водородлар ҳисобига айниқса осон кечади. Масалан, ацетил хлорид билан Фридель Крафтс реакцияси осон бориб 1-ацетилазулен ва 1,3-диацетилазуленлар ҳосил бўлади. Шунингдек, 1-нитроазулен ва 1-сульфоазуленлар ҳам осон олиниши мумкин.

Азулен нафталинга нисбатан турғун эмас. У 350°С да вакумда қиздирилса изомерланиб нафталинга айланади:



Азулен ҳосилалари, жумладан, ҳар хил алкилазуленлар, қатор доривор ўсимликлар (мойчечак, эвкалипт, шувоқнинг баъзи турлари) нинг эфир мойларида сақланади ва шу ўсимликларнинг яллиғланишга қарши таъсирини белгилайди.

## VI боб. УГЛЕВОДОРОДЛАРНИНГ ГАЛОГЕНЛИ ҲОСИЛАЛАРИ

Углеводородлардаги бир ёки бир неча водород атомларининг галоген атомларига алмашинишидан ҳосил бўладиган органик бирикмалар углеводородларнинг г а л о г е н л и ҳ о с и л а л а р и деб аталади. Углеводородларнинг галогенли ҳосилалари углеводород қолдигининг табиатига қараб алифатик, алициклик ва ароматик галогенли ҳосилаларга бўлинади.

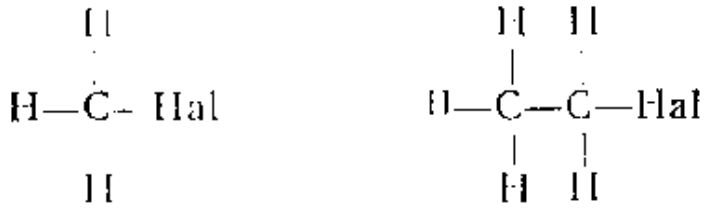
## АЛИФАТИК ГАЛОГЕНЛИ ҲОСИЛАЛАР $(RHal)_n$

Алифатик галогенли ҳосилалар радикалнинг табиатига қараб тўйинган ва тўйинмаган галогенли ҳосилаларга, молекуласидаги галоген атомларининг сонига қараб эса моно-, ди- ва полигалогенли ҳосилаларга бўлинади.

### ТЎЙИНГАН УГЛЕВОДОРОДЛАРНИНГ МОНОГАЛОГЕНЛИ ҲОСИЛАЛАРИ

Алканларнинг моногалогенли ҳосилалари таркибини $C_nH_{2n+1}Hal$ умумий формула билан ифодалаш мумкин. Улар ҳам углеводородлар синфари химиявий хоссалари бир-бирига ўхшаш, таркиби ўзаро бир ёки бир неча — $CH_2$ группасига фарқ қиладиган моддаларнинг гомологик қаторини ташкил қилади. Моногалогенли ҳосилалар галоидалкиллар деб ҳам аталади, чунки $C_nH_{2n+1}$ алкил радикалидир.

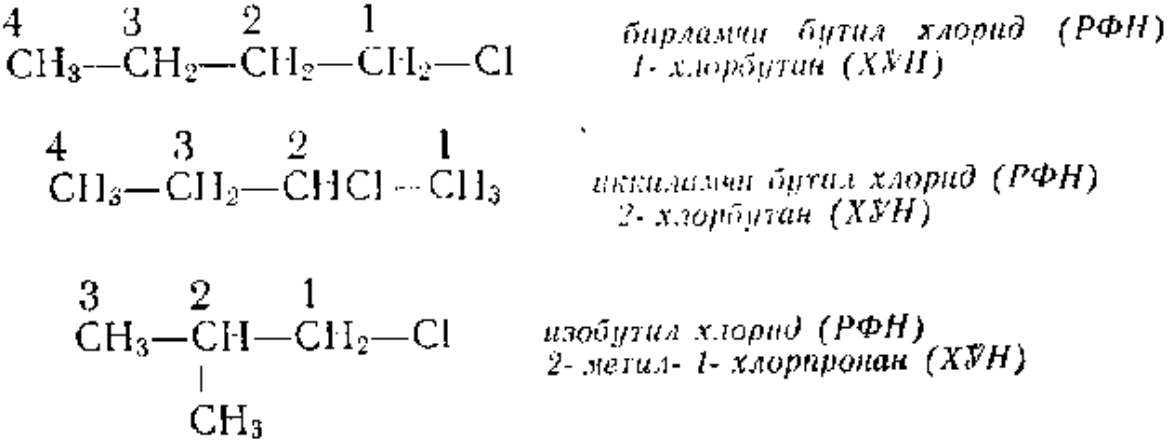
**Тузилиши, изомерияси ва номенклатураси.** Метан ва этаннинг моногалогенли ҳосилалари изомерга эга эмас. Метан билан этандаги водород атомларининг қиймати тенг бўлганлиги сабабли уларнинг ҳар бир водород атомини бир атом галоген билан алмаштирилганда ҳам бир хил турдаги бирикмалар олинади.

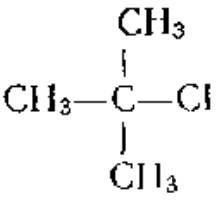


Пропан молекуласидаги метил ва метилен радикалининг бир водород атоми галогенга алмаштирилса ўзаро бир-бирига ўхшамаган бирикмалар, яъни изомерлар ҳосил бўлади:

$$CH_3—CH_2—CH_2—Cl \text{ ва } CH_3—CHCl—CH_3$$

Бутаннинг иккита изомеридан, эса тўртта моногалогенли ҳосила олинади, яъни:





*учламчи бутил хлорид (РФН)*
*2-метил-2-хлорпропан (ХЎН)*

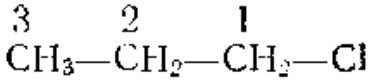
Бу мисоллардан кўриниб турибдики, моногалогенли ҳосилаларнинг изомерияси галогеннинг ҳолатига ва углерод скелети изомериясига боғлиқ экан.

Галогенли ҳосилаларни аташда радикал-функционал ва Халқаро ўринбосарли номенклатуралар қўлланилади. Радикал-функционал номенклатура — РФН га мувофиқ галоидалкилларнинг номи тегишли бир валентли углеводород радикалларининг номига фторид, хлорид, бромид ва йодид сўзларини қўшиб ҳосил қилинади. Масалан:

| $CH_3Cl$ | $C_2H_5J$ | $CH_3—CHBr—CH_3$ |
|---|---|---|
| *метил хлорид* | *этил йодид* | *иккиламчи пропил бромид* |

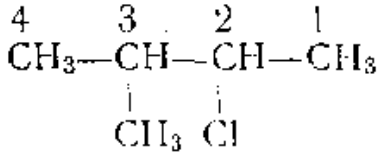
Моногалогенли ҳосилаларда галоген бирламчи, иккиламчи ва учламчи углерод атомлари билан боғланиши мумкин. Шунинг учун ҳам улар радикал-функционал номенклатура бўйича аталганда, юқорида кўрсатилгандек, бирламчи, иккиламчи, учламчи галогенли алкиллар деб айтилади.

Халқаро ўринбосарли номенклатурага асосан моногалогенли ҳосилаларни номлаш учун олдин галоген атоми боғланган углерод атомининг занжирдаги номери, сўнгра галоген ва ниҳоят углеводородларнинг номи ёзилади.

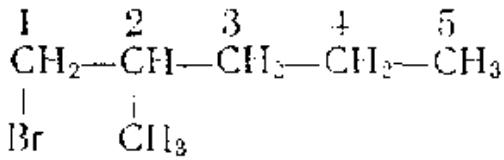


*1-хлорпропан*

Агар галогенли ҳосила занжири тармоқланган бўлса, у ҳолда номерлаш узун занжирнинг тармоқланган учига яқин қисмидан бошланади. Кейин узун занжирдаги тармоқланган углерод номери, сўнгра тармоқланган радикал номи, ниҳоят галоген бириккан углерод номери, галоген ва узун занжир аталади, масалан:



*3-метил-2-хлорбутан*



*2-метил-1-бромпентан*

## Олиниш усуллари

**1. Алканларга галогенларни бевосита таъсир эттириб олиш.** Бу реакцияни алканларнинг химиявий хоссаларини ўрганишда кўриб ўтилган эди.

**2. Спиртлардан олиш.** Спиртларга галогенид кислоталар, шунингдек фосфор ва олтингугуртнинг галогенли бирикмаларини таъсир эттирилганда галоидалкиллар ҳосил бўлади:

$$C_2H_5OH + HBr \rightarrow C_2H_5Br + H_2O$$

$$3C_2H_5OH + PJ_3 \rightarrow 3C_2H_5J + H_3PO_3$$

$$C_2H_5OH + O=S(Cl)(Cl) \rightarrow C_2H_5Cl + SO_2 + HCl$$

**3. Алкенларга водород галогениднинг бирикиши.** Алкенларга водород галогенидлар таъсир эттирилганда галоидалкиллар ҳосил бўлади:

$$CH_3-CH=CH_2 + HBr \rightarrow CH_3-\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}-CH_3$$

**Физикавий хоссалари.** Одатдаги шароитда метил, этил ва пропил фторид, метил ва этил хлорид ҳамда метил бромид газлардир. Галоидалкилларнинг ўрта вакиллари суюқликдир, юқори вакиллари эса қаттиқ моддалардир. Галоген атоми массасининг ортиб бориши билан галоидалкилларнинг қайнаш температуралари ва *нисбий зичликлари ортиб боради.*

Моногалогенли ҳосилалар (хлор- ва бромалкиллар) яшил ҳошияли аланга ҳосил қилиб ёнади.

**Химиявий хоссалари.** Углеводородларнинг галогенли ҳосилалари реакцияларга яхши киришадиган органик бирикмалардир. Бу кўпчилик галогенли ҳосилалар молекуласининг қутбланганлиги билан тушунтирилади. Масалан, метил-галогенид $CH_3—Hal$ молекуласида тўртта ковалент боғ бўлиб, уларда углерод-галоген ковалент боғланиш қолган учта углерод-водород боғланишидан фарқ қилади.

Углерод--галоген боғланишдаги умумий жуфт электронларнинг зичлиги электронга мойил бўлган галогенга томон кўпроқ силжиган. Бу силжиш галоген атомида қисман манфий заряд, углерод атомида эса қисман мусбат заряд ҳосил бўлишига, яъни молекуланинг қутбланишига олиб келади.

$$H_3C:Hal$$

Углеводородлар галогенли ҳосилаларининг реакцияга киришиш хусусияти галогеннинг табиатига ва органик радикалнинг тузилишига ҳам боғлиқ. Фтор-хлор-бром-йод қаторида галогеннинг қўзғалувчанлиги ортиб боради. Шу сабабли углерод-йод боғланиш бошқа углерод-галоген боғланишга нисбатан осон қутбланади. Шунинг учун ҳам нуклеофил ўрин олиш реакцияларида йодли ҳосилалар энг актив, фторли ҳосилалар эса жуда ҳам пассивдир. Галоидалкиллар учун нуклеофил ўрин олиш ($S_N$) ҳамда ажралиш (Е) реакциялари характерлидир.

Қуйида галоидалкилларнинг айрим нулкеофил ўрин олиш ҳамда ажралиш реакцияларини кўриб чиқамиз.

### 1. Нуклеофил ўрин олиш реакциялари

Юқорида кўрсатиб ўтилганидек, галоидалкиллардаги галоген атоми билан боғланган углерод атоми қисман мусбат зарядга эга ва шунинг учун ҳам у нуклеофил ўрин олиш реакцияларида заррачалар ҳужуми учун қулайдир. Галоидалкилларнинг нуклеофил ўрин олиш реакциялари бир-биридан фарқ қиладиган икки хил механизм бўйича боради:

1) $S_N2$ механизм — нуклеофил бимолекуляр ўрин олиш бўлиб, бир босқичда кечади. Ҳозирги вақтда метил галогенидлар, бирламчи галоидалкиллар ўз галогенларини шу механизм бўйича ўрин алмаштириши аниқланган. Бунда реакция турғун бўлмаган оралиқ маҳсулот ёки актив комплекснинг ҳосил бўлиши билан боради:

$$R{-}X + У^- \rightarrow \overset{\delta^-}{У}\ldots R \ldots \overset{\delta^-}{X} \rightarrow R{-}У + X^-$$

Бу бир босқичли реакциянинг тезлиги иккала реагент ($У^-$ ва R—X) нинг концентрациясига боғлиқ. Реакция тезлигини белгиловчи босқичда иккита заррача ($У^-$ ва R—X) реакцияга киришганлиги учун «бимолекуляр» деган термин ишлатилади.

2) $S_N1$ механизм — нуклеофил мономолекуляр ўрин олиш бўлиб, икки босқичда боради. Учламчи галоидалкиллар ва аллил типидаги алкенилгалогенидлар ўз галогенларини шу механизм бўйича алмаштиради. Бунда реакция қуйидаги схема бўйича боради:

$$\text{а)}\ R{-}X \xrightarrow{\text{секин}} R^+X^-; \qquad \text{б)}\ R^+ + У^- \xrightarrow{\text{тез}} R{-}У$$

Секин борадиган биринчи босқич ўрин олиш реакциясининг тезлигини белгилайди. Реакция тезлигини белгиловчи босқичда фақат битта молекула (эритувчининг молекулалари ҳисобга олинмайди) қатнашганлиги учун «мономолекуляр» термини ишлатилади.

Иккиламчи галоидалкиллар ўз галогенларини бир вақтнинг ўзида иккала механизм бўйича алмаштиради.

Юқорида схемалари келтирилган ўрин олиш реакцияларининг $S_N1$ ва $S_N2$ механизмларини галоидалкилларнинг гидролизланиш реакцияси мисолида кўриб чиқамиз.

**1. Галоидалкилларнинг гидролизланиш реакцияси:** а) галоидалкилларга сув таъсир эттирилса спиртлар ҳосил бўлади. Сув таъсир эттирилганда реакция, одатда, жуда секин боради, чунки бу *реакция қайтар реакциядир:*

$$C_2H_5Br + HOH \rightleftharpoons C_2H_5OH + HBr$$

б) ишқор таъсир эттирсак реакция енгил кечади, чунки ишқор галогенли ҳосила билан реакцияга киришиш билан бир вақтда ажралиб чиқаётган кислотани ҳам боғлайди:

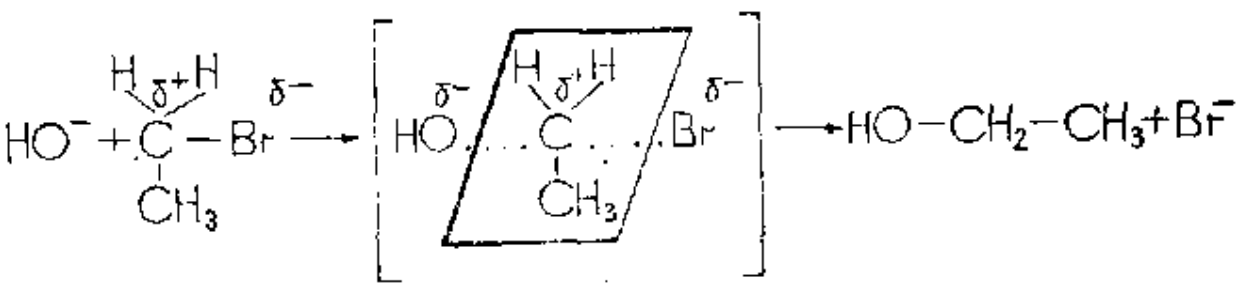
$$C_2H_5Br + NaOH \rightarrow C_2H_5OH + NaBr$$

в) кумуш гидроксид таъсирида эса реакция жуда тез содир бўлади:

$$C_2H_5Br + AgOH \rightarrow C_2H_5OH + AgBr$$

Инглиз олимлари Ингольд ва Хьюз галоидалкилларнинг гидролизланиш тезлигини ўрганиб, нуклеофил ўрин олиш реакциясининг тезлиги ва механизми галоген атоми билан боғланган углеводород радикалларининг тузилишига қараб турлича бўлишини аниқладилар. Юқорида айтиб ўтилганидек, метилгалогенидлар ва бирламчи галоидалкиллар ўз галогенларини $S_N2$ механизми, учламчи галоидалкиллар ва аллил типидаги алкенилгалогенидлар — $S_N1$ механизми бўйича алмаштиради.

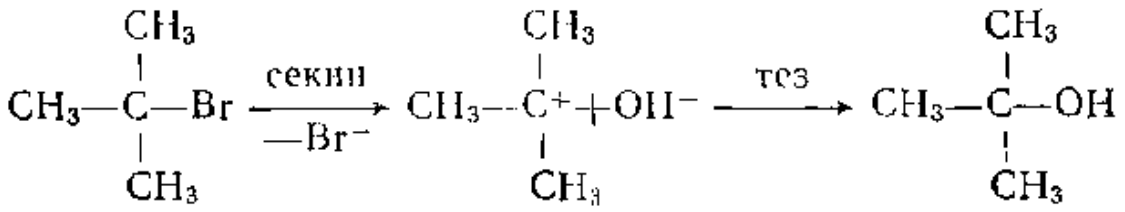
Биз кўриб чиққан этил бромиднинг гидролизланиш реакциясининг механизми қуйидагича бўлади: манфий зарядли гидроксил группа (нуклеофил реагент) этил бромид молекуласининг қисман мусбат зарядланган углерод атомига бром жойлашган томонга қарама-қарши бўлган томондан ҳужум қилади. Натижада, оралиқ маҳсулот ёки актив комплекс ҳосил бўлади:



Оралиқ маҳсулотда углерод қисман гидроксил билан ҳам, бром билан ҳам боғланган. Унда C—OH ковалент боғи ҳали тўлиқ ҳосил бўлмаган, C—Br боғ эса бутунлай узилган эмас. Марказий углероднинг реакцияга киришмаган учта боғлари орасидаги бурчаклар 120° га тенг ва улар бир текисликда ётади. Молекулага

кириб келаётган гидроксил, марказий углерод ва молекуладан ажралиб чиқаётган бром атомлари бир чизиқда ётади ва бу чизиқ юқоридаги текисликка перпендикуляр жойлашади. Демак, оралиқ маҳсулотда марказий углерод $sp^2$- гибридланган атом характерига эга бўлади. Охирги босқичда $OH^-$ яқин келиб ҳақиқий C—OH ковалент боғни ҳосил қилади. Марказий углерод билан бром ўртасидаги боғ эса бутунлай узилиб этил спирт ҳосил бўлади. Бу бир босқичли реакциянинг тезлиги ҳам ишқорнинг, ҳам этил бромиднинг концентрациясига боғлиқ.

*Учламчи галоидалкилларнинг гидролизи* $S_N2$ механизм бўйича бормайди. Бунга сабаб шуки, учламчи галоидалкиллардаги учта хажмли алкил группалар молекуланинг галогенга қарама-қарши бўлган томонини тўсиб, $OH^-$ нинг яқинлашиб ҳужум қилишини қийинлаштиради. Шунинг учун ҳам учламчи галоидалкилларнинг гидролизи $S_N1$ механизм бўйича икки босқичда боради. *Биринчи босқичда учламчи бутил бромид учламчи бутил карбоний* катиони ва бром анионига секин диссоциланади. Иккинчи босқичда эса карбоний катиони гидроксил билан жуда тез реакцияга киришиб учламчи бутил спиртни ҳосил қилади:




Бу реакциянинг тезлиги фақат учламчи бутил бромиднинг концентрациясига боғлиқ бўлиб, ишқорнинг концентрациясига боғлиқ эмас.

2. Галоидалкилларни кумуш нитрит билан қиздириш орқали нитробирикмалар олиш мумкин:

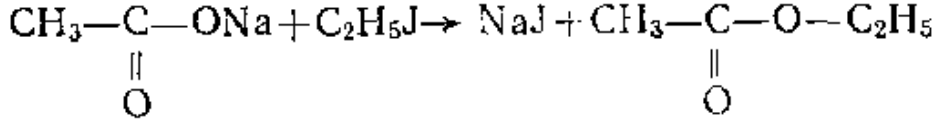
$$R-J + AgNO_2 \longrightarrow R-NO_2 + AgJ$$

3. Галоидалкилларга алкоголятлар таъсир эттирилса оддий эфирлар ҳосил бўлади:

$$C_2H_5Br + NaO-C_2H_5 \rightarrow NaBr + C_2H_5-O-C_2H_5$$

Бу реакция алкоголизлаш реакцияси деб юритилади.

4. Галоидалкилларни карбон кислоталарнинг кумуш ёки ишқа тузлари билан қиздирилса мураккаб эфирлар ҳосил бўлади:



Бу реакция эса ацетолизлаш реакцияси деб аталади.

5. Галоидалкиллар аммиак билан реакцияга киришиб аминларга айланади:

$$C_2H_5J + 2NH_3 \rightarrow NH_4J + C_2H_5NH_2$$

Бу реакция аммонолизлаш реакцияси деб аталади.

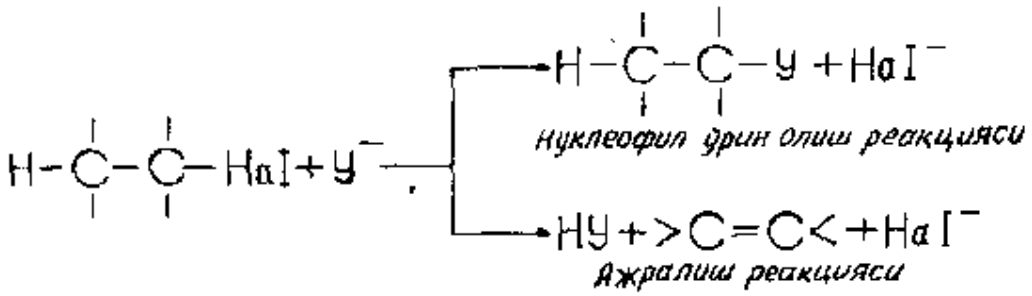
6. Галоидалкиллар билан цианид кислота тузлари реакцияга киришса нитрил ҳосил бўлади:

$$C_2H_5J + KCN \rightarrow KJ + C_2H_5CN$$

7. Галоидалкиллардан сульфид ва тиолларни ҳосил қилиш тегишли мавзуларда баён қилинган (258- ва 260-бетлар).

## II. Ажралиш реакциялари

Агар ҳар бир таъсир қилаётган нуклеофил реагент бир вақтнинг ўзида асос ҳам эканлиги эътиборга олинса, галогенга нисбатан β-водород атомлари сақлаган галоидалкилларда нуклеофил ўрин олиш реакциялари билан бир қаторда ажралиш реакциялари ҳам содир бўлишини кўриш мумкин.



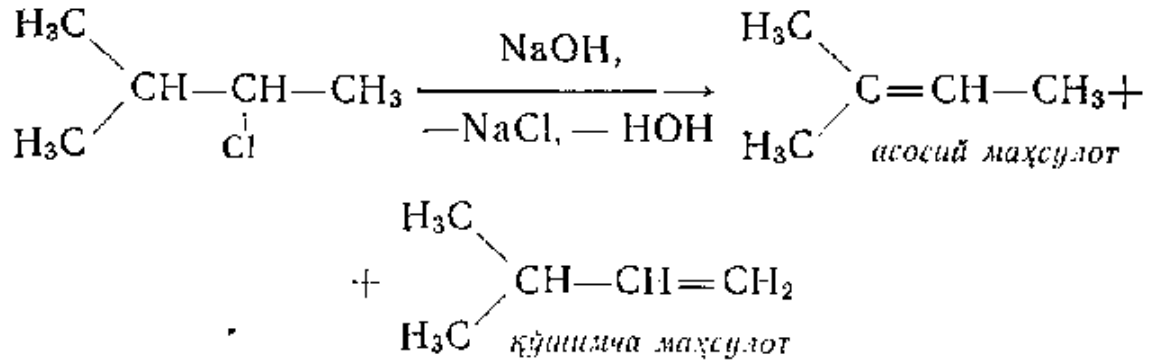

Бу ерда Hal — галоген, У⁻ — нуклеофил реагент

Маълум шароитда ажралиш реакцияси асосий реакцияга айланиши мумкин. Бунга мисол қилиб галогенли ҳосилаларнинг дегидрогалогенланиши билан дегалогенланишини кўрсатиш мумкин.

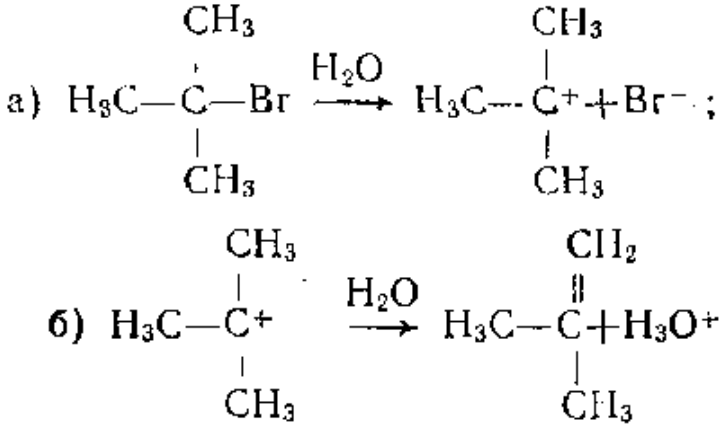
Алкилгалогенидларни дегидрогалогенлаш кучли асослар (ишқорнинг спиртли эритмаси ёки ишқорий металлнинг алкоголяти) таъсирида ўтказилади. Масалан:

$$CH_3-\underset{\underset{Br}{|}}{CH}-CH_2-CH_3 \xrightarrow[\text{сп. эритма}]{NaOH} NaBr + H_2O + CH_3-CH=CH-CH_3$$

Алкилгалогенидлардан водород галогениднинг ажралиш реакциясида водород протони асосан энг кам гидрогенланган углерод атомидан ажралади (А. М. Зайцев қоидаси). Масалан:




Ажралиш реакциялари ҳам мономолекуляр E1 ҳамда бимолекуляр E2 механизм бўйича бориши мумкин. Мономолекуляр E1 реакциялар икки босқичда боради. Реакциянинг тезлигини белгиловчи ва секин борувчи биринчи босқичда битта молекула қатнашади ва унинг ионланишидан карбоний ион ҳосил бўлади. Тез борадиган иккинчи босқичда эса карбоний ион протонни ажратиб алкенга айланади:

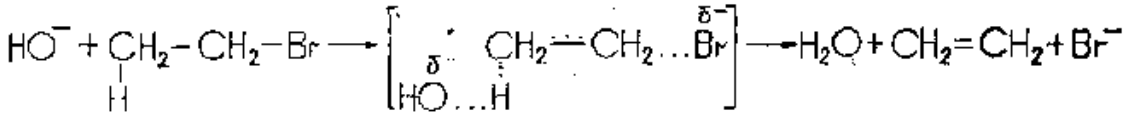



E1 ва $S_N1$ реакциялар учун карбоний катионининг ҳосил бўлиш босқичи умумийдир. $S_N1$ реакцияларидаги сингари E1 реакцияларда ҳам реакциянинг тезлиги фақат галоидалкилнинг концентрациясига боғлиқ бўлиб, асоснинг концентрациясига боғлиқ эмас. Учламчи галоидалкиллардан водород галогенид E1 механизм бўйича ажралади.

Нуклеофил бимолекуляр ўрин олиш реакцияси $S_N2$ билан бир қаторда бимолекуляр E2 реакцияси ҳам содир бўлади. Юқори температура ва кучли асос бўлган нуклеофил реагент ажралиш реакцияси содир бўлишига имкон яратади. Агар нуклеофил реагент сифатида кучли асослар олинса, у ҳолда бу нуклеофил фақат галоген билан бириккан углерод атомига ҳужум қилибгина қолмай, балки галогеннинг — I-эффекти туфайли қисман мусбат зарядга эга бўлиб қолган қўшни углерод атоми водородига ҳам



ҳужум қилади: $H \rightarrow CH_2 \rightarrow CH_2 \rightarrow Br$. E2 реакция оралиқ маҳсулотнинг ҳосил бўлиши орқали бир босқичда боради. E2 реакцияга мисол қилиб ишқорий металл алкоголяти таъсирида қиздириш билан этилбромиддан этилен олишни кўрсатиш мумкин:



Шундай қилиб углеводородларнинг галогенли ҳосилаларида бир вақтнинг ўзида $S_N2$ ва E2 ёки $S_N1$ ва E1 реакциялари содир бўлади. Бу реакцияларнинг асосан қайси йўналишда бориши нуклеофил реагентнинг асослик даражасига ҳамда реакция шароитига боғлиқ.

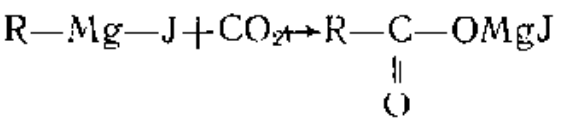
Галоидалкилларнинг химиявий хоссаларини баён этишни тугатар эканмиз муҳим аҳамиятга эга бўлган реакция — магнийорганик бирикмаларнинг ҳосил бўлиш реакцияси устида тўхтаб ўтишимиз лозим.

**Магнийорганик бирикмаларнинг ҳосил бўлиши.** Агар юзаси тозаланган ва қуритилган магний қипиқлари абсолют эфирда эритилган галогенли ҳосилага туширилса (йод кристали катализаторлигида), экзотермик реакция бошланиб, магний тўлиқ эриб кетади ва магнийорганик бирикма ҳосил бўлади:

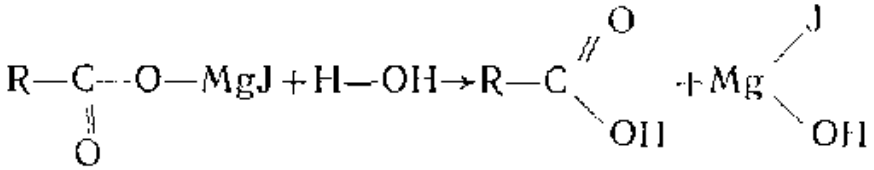
$$C_2H_5J + Mg \rightarrow C_2H_5—Mg—J$$

Магнийорганик бирикмаларни ҳосил қилиш реакцияси биринчи марта француз химиги Гриньяр томонидан ўрганилган, шунинг учун ҳам бу реакция Гриньяр реакцияси, ҳосил бўлган магнийорганик бирикманинг эфирдаги эритмаси эса Гриньяр реактиви деб аталади.

Гриньяр реакцияси муҳим аҳамиятга эга, чунки бу реакция ёрдамида органик бирикмаларнинг жуда кўп синфларига оид бўлган ҳар хил бирикмаларни синтезлаш мумкин. Гриньяр реакцияси ёрдамида органик кислоталарни синтезлашни мисол қилиб кўрсатиб ўтамиз. Агар Гриньяр реактивидан $CO_2$ ўтказилса, қуйидаги бириктириш реакцияси содир бўлади:



Ҳосил бўлган туз сув таъсирида осон гидролизланади ва органик кислота ҳосил бўлади:



## Айрим намояндалари

**Этил хлорид** $C_2H_5Cl$ одатдаги шароитда + 12°C да қайнайдиган газ. Совитилганда осон буғланувчан суюқликка айланади. Саноатда этил хлорид этиленни гидрохлорлаб олинади. Реакция сувсиз алюминий хлорид ёки темир хлорид катализаторлигида боради:

$$CH_2=CH_2+HCl \xrightarrow{AlCl_3} CH_3—CH_2—Cl$$

Этил хлорид вино спиртга янги ҳосил қилинган хлорид кислота таъсир эттириб ҳам олинади:

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

Этил хлориднинг энг кўп ишлатиладиган соҳаси тетраэтил қўрғошин тайёрлашдир. Тетраэтилқўрғошин бензиннинг октан сонини ошириш учун ишлатилади.

Суюқ этил хлорид қайнаганда катта миқдорда иссиқлик ютилади. Агар инсон танасининг бирор қисмига этил хлорид пуркалса, у тезда буғланиб кетади ва тананинг шу қисми музлайди. Шунинг учун ҳам этил хлорид медицинада кичикроқ операцияларда оғриқни қолдирувчи модда сифатида ишлатилади.

### АЛКАНЛАРНИНГ ПОЛИГАЛОГЕНЛИ ҲОСИЛАЛАРИ

**Уч галогенли ҳосилалардан** хлороформ $CHCl_3$ ва йодоформ $CHJ_3$ катта аҳамиятга эга, чунки улар медицинада кенг ишлатилади.

**Хлороформ (трихлорметан)** (Chloroformium) — этил спиртга ишқорий муҳитда хлор таъсир эттириб олинади. Амалда хлороформни олишда спиртга хлорли оҳак таъсир эттирилади. Бунда қуйидаги реакциялар содир бўлади:

а) $Ca(OCl)_2 \xrightarrow{+2HOH} Ca(OH)_2+2HOCl$

$Ca(OCl)_2 \rightarrow CaCl_2+2O$

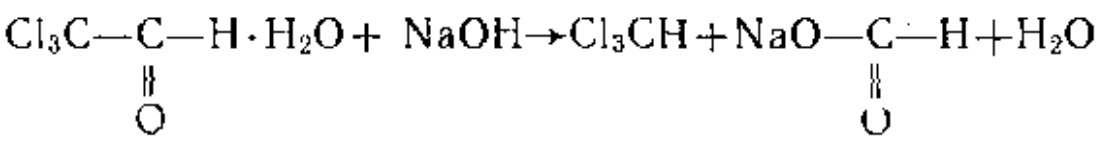
б) $CH_3-CH_2-OH+O \rightarrow CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H+H_2O$

в) $CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H+3HOCl \rightarrow Cl_3C-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H+3HOH$

*хлорал*

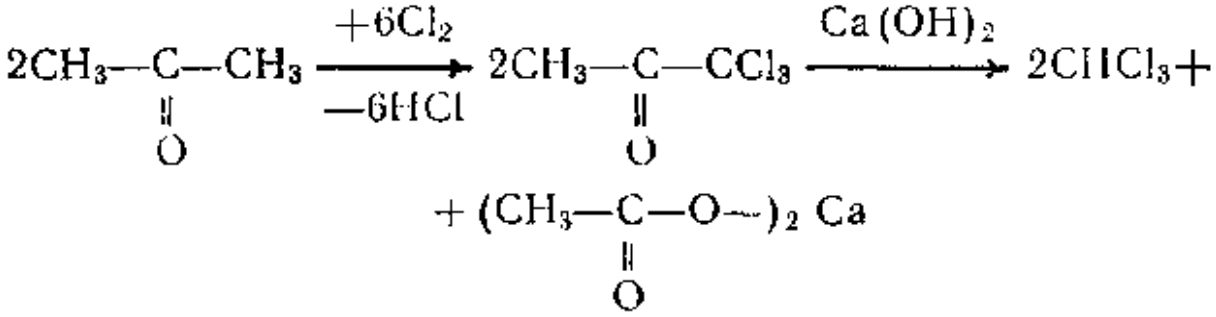
г) $2Cl_3C-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H+Ca\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} \rightarrow 2Cl_3CH+\begin{matrix}H-C=O\\H-C=O\end{matrix}\!\!>Ca$

Шу усул билан олинадиган хлороформ таркибида қўшимча моддаларни сақлайди. Шунинг учун ҳам жуда тоза хлороформ — наркоз учун ишлатиладиган хлороформ яхшилаб тозаланган хлоралгидратдан олинади. Бунинг учун хлоралгидрат ишқор билан қиздирилади:



Ҳосил қилинган хлороформ ажратиб олинади, қуритилади ва ҳайдаб тозаланади.

Шунингдек, ацетонга хлор ва ишқор таъсир эттириб ҳам хлороформ олиш мумкин:

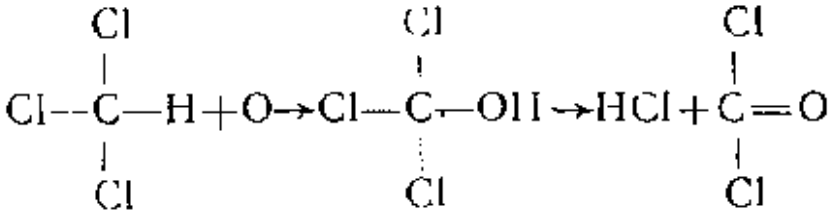


*кальций ацетат*

Хлороформ 62°С да қайнайдиган рангсиз суюқлик бўлиб, ўзига хос ҳидга эга. У сувдан деярли бир ярим марта оғир, сувда деярли эримайди, органик эритувчиларда эса яхши эрийди. Хлороформ кўпгина органик моддаларни (масалан ёғларни) яхши эритади, шунинг учун ҳам эритувчи сифатида кенг ишлатилади.

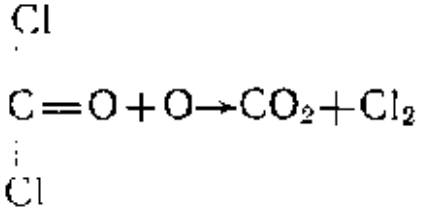
Хлороформ озроқ ҳидланганда ҳушсизлантиради, кучли наркотик таъсирга эга. Шунинг учун у илгарилари хирургик операцияларда ишлатилган.

Хлороформ очиқ ҳолда туриб қолганда, айниқса, ёруғлик ва кислород таъсирида аста-секин оқсидланади. Бунда фосген ва водород хлорид ҳосил бўлади:



*фосген*

Парчаланиш яна давом этади:



Бу жараёнлар медицинада наркоз учун ишлатиладиган хлороформни яроқсиз қилиб қўйиши мумкин. Шунинг учун ҳам фосген ҳосил бўлишининг олдини олиш учун медицинада ишлатиладиган хлороформга бир процент этил спирт қўшилади. Этил спирт ҳосил бўлаётган фосгенни нейтрал бирикмага, яъни карбонат кислотанинг эфирига айлантиради:

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

Хлороформ парчаланишидан ҳосил бўлган аралашмалар ичида HCl ва эркин хлорни осонлик билан аниқлаш мумкин. Бунинг учун HCl ни хлороформдан сув билан эритиб олинади-да, сўнгра сувли эритмада $H^+$ ионн борлиги лакмус қоғоз ёрдамида, хлор аниони борлиги кумуш нитрат эритмаси ёрдамида, эркин хлор калий йодид эритмаси ёрдамида аниқланади. Агарда хлороформда хлор аниони бўлса кумуш хлориднинг оқ чўкмаси, эркин хлор бўлса калий йодиддан эркин йод ажралиб чиқади:

$$Cl^-+AgNO_3\rightarrow\downarrow AgCl+NO_3^-$$

$$2KJ+Cl_2\rightarrow 2KCl+J_2$$

Медицина хлороформи унча катта бўлмаган қўнғир шиша идишларда, бўғзигача тўлдирилган ҳолда сақланади.

**Йодоформ $CHJ_3$** (Iodoformium) — оч-сариқ ёки сариқ рангли, ўзига хос ўткир ҳидга эга қаттиқ кристалл модда бўлиб, 120°С да суюқланади. У спиртга ёки ацетонга ишқорий муҳитда йод таъсир эттириб олинади. Реакция бир неча босқичда боради.

Биринчи босқич — кучли оксидловчи ҳисобланган гипойодит кислотанинг ҳосил бўлиши:

$$J_2+NaOH\rightarrow NaJ+HOJ$$

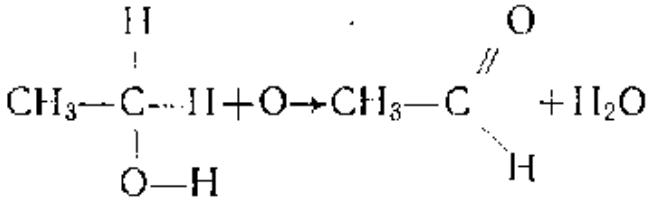
*гипойодит кислота*

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

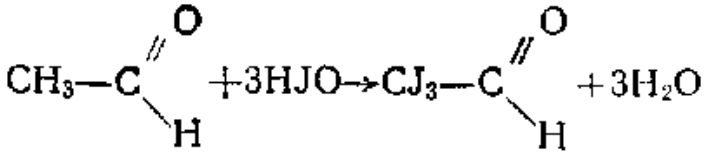
$$HOJ+NaOH\rightleftharpoons NaOJ+H_2O$$

Натрий гипойодит осон оксидланадиган моддалар иштирокида ўз кислородини осонликча беради: $NaOJ\rightarrow NaJ+O$

Иккинчи босқич — спиртнинг оксидланишидир. Юқорида ҳосил бўлган кислород спиртни альдегидга оксидлайди:

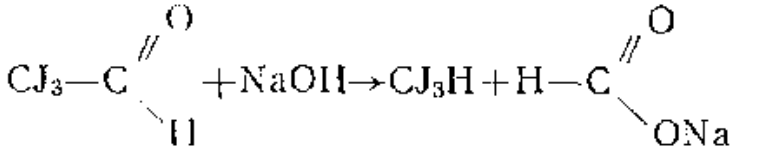


Учинчи босқич — альдегидни йодлаштириш. Сирка альдегидининг метил группаси водородлари анча ҳаракатчан, улар галоген атомларига осон алмашинади:



*йодал*

*Тўртинчи босқич — йодалдан йодоформнинг ҳосил бўлиши:*



*йодоформ* *чумоли кислотасининг натрийли тузи*

Йодоформ медицинада антисептик модда сифатида қўлланади.

Полигалогенли ҳосилалардан яна аҳамиятлиси **углерод (IV) хлорид** ёки **тетрахлорметан** $CCl_4$ дир. У саноатда углероднинг олтингугуртли бирикмасига хлор таъсир эттириб олинади:

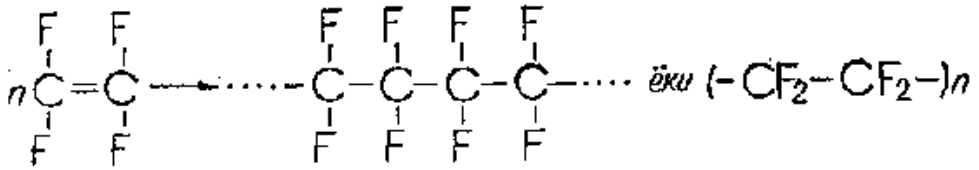
$$CS_2+3Cl_2\rightarrow CCl_4+S_2Cl_2$$

Бу реакция 50—70°С да кукун ҳолатдаги сурьма иштирокида олиб борилади. Ҳозирги вақтда углерод (IV)-хлорид тўғридан-тўғри метанни катализаторлар иштирокида хлорлаш усули билан олинмоқда.

Углерод (IV)-хлорид 76,5°С да қайнайдиган, ёнмайдиган, рангсиз суюқлик. У энг яхши эритувчи бўлиб, жуда кўп органик моддаларни, жумладан, ёғлар, смолалар, каучук, битум, целлюлоза эфирлари ва бошқа шу каби моддаларни яхши эритади. У саноатда эритувчи сифатида, турмушда эса ўт ўчириш учун ишлатилади.

**Фторотан (1,1,1-трифтор-2-хлор-2-бромэтан)** $CF_3—CHBrCl$ хлороформ ҳидига эга бўлган оғир, рангсиз, тез учувчан суюқлик. Медицинада умумий наркоз учун кенг қўлланилади. Хлороформга нисбатан анча заҳарсиз ва наркоз тезда тарқалади.

**Полиперфторэтен (политетрафторэтилен ёки тефлон, ёки фторопласт-4)** — тетрафторэтиленнинг энг муҳим полимеридир. Тетрафторэтиленнинг полимерланиши пероксидлар иштирокида қуйидагича боради:



Тефлон юқори температура ҳамда химиявий таъсирга чидамли полимер модда бўлиб, қимматли изоляцион материал ҳисобланади.

**Фторопласт-3** ҳам фторопласт-4 га ўхшаш полимер модда бўлиб, хлортрифторэтиленнинг полимерланишидан ҳосил бўлади.

## ТЎЙИНМАГАН УГЛЕВОДОРОДЛАРНИНГ ГАЛОГЕНЛИ ҲОСИЛАЛАРИ

Тўйинмаган углеводородларнинг галогенли ҳосилаларидан аҳамиятлиси алкенларнинг моногалогенли ҳосилалари бўлиб, уларнинг умумий формуласи $C_nH_{2n-1}Hal$ билан ифодаланади. Алкенларнинг моногалогенли ҳосилалари яна алкенилгалогенидлар деб аталади.

Алкенларнинг биринчи вакили этендан қуйидагича галогенли ҳосила олиш мумкин: $CH_2=CHCl$ $CH_2=CHBr$

*винил хлорид (хлорэтен)* *винил бромид (бромэтен)*

Бир валентли тўйинмаган радикал $CH_2=CH-$ винил деб аталади.

Алкенларнинг иккинчи вакили пропендан қуйидаги галогенли ҳосилаларни олиш мумкин:

$\overset{1}{CHCl}=\overset{2}{CH}-\overset{3}{CH_3}$ *1-хлор-1-пропен*

$CH_2=CCl-CH_3$ *2-хлор-1-пропен*

$CH_2=CH-CH_2Cl$ *3-хлор-1-пропен (аллил хлорид)*

Бир валентли тўйинмаган радикал $CH_2=CH-CH_2-$ аллил дейилади.

Алкенлар моногалогенли ҳосилаларининг аталиши алканлар галогенли ҳосилаларининг аталишидан деярли фарқланмайди.

### Алкенлар моногалогенли ҳосилаларининг олиниши

1. Алканларнинг дигалогенли ҳосилаларидан водород галогенидни чиқариб юбориш билан олиш:

$$H-\overset{H}{\overset{|}{C}}-\overset{H}{\overset{|}{C}}-H \xrightarrow{-HBr} CH_2=CHBr \text{ ёки } CH_2-\overset{H}{\overset{|}{C}}-Br \xrightarrow{-HBr} CH_2=CHBr$$

2. Тўйинмаган спиртларга фосфор галогенидларни таъсир эттириб олиш:

$$3CH_2=CH-CH_2OH+PCl_3\rightarrow 3CH_2=CH-CH_2Cl+H_3PO_3$$

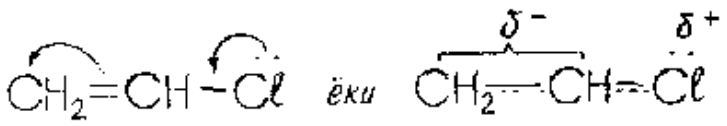
*аллил спирт* *аллил хлорид*

Алкенларнинг моногалогенли ҳосилалари галогеннинг жойлашинига қараб қуйидаги икки турга бўлинади:

1. *Биринчи тур — галоген қўш боғ тутган углерод атомига бириккан* тўйинмаган моногалогенли ҳосилалар. Алкенлар моногалогенли ҳосилаларининг бу тури **винил галогенидлар** деб аталади.

2. Иккинчи тур — галоген оддий боғ тутган углерод атомига бириккан тўйинмаган *моногалогенли ҳосилалар*. Алкенлар моногалогенли ҳосилаларининг бу тури **аллил галогенидлар** деб аталади.

Винил галогенидларда галоген углеродга мустаҳкам боғланган, у қўзғалувчан эмас, нуклеофил ўрин олиш реакцияларига киришмайди. Бунга сабаб шуки, галоген атомининг эркин электронлар жуфти қўш боғнинг π- электронлари билан ўзаро таъсирлашади (+М-эффект):



Ана шундай силжиш ҳисобига π- боғнинг электрон булути С—С ва С—Cl боғлар ўртасида делокаллашади, С—Cl боғнинг узунлиги 1,77—1,80 Адан 1,69 Агача қисқаради, галогеннинг ҳаракатчанлиги камаяди.

Винил галогенидлар худди алкенлар каби осон полимерланиш хоссасига эга. Улар осон полимерланиб юқори молекуляр бирикмалар ҳосил қилади.

Аллил галогенидларда галоген атоми тўйинган галоидалкиллардаги каби қўзғалувчан, шунинг учун улар нуклеофил ўрин олиш реакцияларига осон киришади, масалан:

$$CH_2=CH-CH_2Br+NaOH\rightarrow CH_2=CH-CH_2OH+NaBr$$

$$CH_2=CH-CH_2J+NH_3\rightarrow CH_2=CH-CH_2-NH_2+HJ$$

Тўйинмаган углеводородларнинг галогенли ҳосилалари алкенларга хос бўлган бирикиш, оксидланиш реакцияларига ҳам киришади. Винил галогенидлар қийин, аллил галогенидлар эса осон оксидланади.

### Айрим намояндалари

**Винил хлорид** $CH_2=CHCl$ рангсиз газ, —13°С да суюқликка айланади. У саноатда ацетиленга симоб тузлари катализаторлигида водород хлорид таъсир эттириб олинади:

$$HC\equiv CH+HCl\rightarrow CH_2=CHCl$$

Винил хлорид яна юқорида баён этилган алкенилгалогенидларни олиш усули билан ҳам дихлорэтандан олинади:

$$\begin{array}{l} H\ \ H \\ |\ \ | \\ H-C-C-Cl+NaOH\rightarrow CH_2=CHCl+NaCl+H_2O \\ |\ \ | \\ Cl\ \ H \end{array}$$

Винил хлорид пероксидлар иштирокида осон полимерланади, натижада, юқори молекуляр бирикма — **поливинилхлорид** ҳосил бўлади:

$$n\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH_2=CH}}\rightarrow (-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH_2-CH}}-)_n$$

Поливинилхлорид электроизоляцион материаллар тайёрлашда сунъий чарм ишлаб чиқаришда кенг ишлатилади.

### АРОМАТИК ГАЛОГЕНЛИ ҲОСИЛАЛАР

Ароматик углеводородлардаги водород атомларининг галогенларга алмашинишидан ҳосил бўлган органик бирикмалар ароматик галогенли ҳосилалар деб аталади. Бензолдан ҳосил бўладиган галогенли ҳосилада галоген ҳалқада бўлса, бензол гомологларининг галогенли ҳосилаларида галоген ҳалқада ёки ён занжирда сақланиши мумкин. Шундай қилиб ароматик галогенли ҳосилалар галоген атомининг углеводород молекуласида жойланишига қараб икки турга бўлинади:

1) галоген ароматик ҳалқадаги углерод билан бевосита боғланган ароматик галогенли ҳосилалар — арилгалогенидлар;

2) галоген ароматик ҳалқа ён занжиридаги углеродга боғланган ароматик галогенли ҳосилалар — аралкилгалогенидлар.

### Олиниш усуллари

1. **Галогеннинг аренларга бевосита таъсири.** Бу реакцияларни аренларнинг химиявий хоссаларини ўрганишда кўриб ўтган эдик.

2. **Диазоний тузларининг парчаланиши.** Диазоний тузлари катализаторлар иштирокида парчалангандa арилгалогенидлар ҳосил бўлади:

$$[C_6H_4(CH_3)N_2]^+Cl^- \rightarrow N_2 + C_6H_4Cl\ (CH_3)$$

*хлортолуол*

**3. Алифатик галогенли ҳосилалар олишнинг ҳамма усуллари** аралкилгалогенидларни олиш учун қўлланилиши мумкин. Масалан, аралкилгалогенидлар спиртлардан қуйидагича олинади:

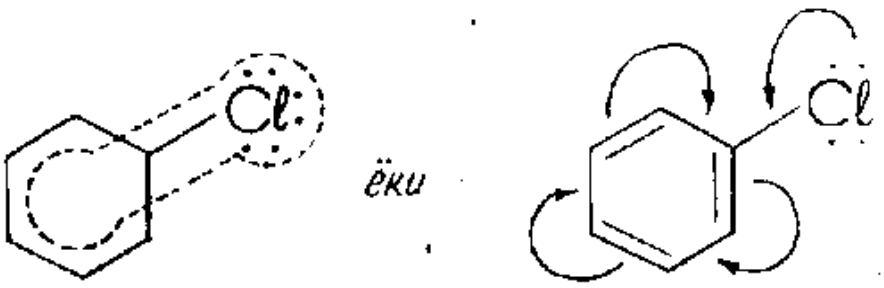
$$C_6H_5—CH_2OH + HJ \rightarrow C_6H_5—CH_2J + H_2O$$

**Физикавий хоссалари.** Ароматик галогенли ҳосилалар ёки оғир суюқликлар, ёхуд кристалл моддалардир. Аралкилгалогенидлар шиллиқ пардаларни қитиқлайдиган ва кўз ёши оқизадиган ҳидга эга, арилгалогенидлар эса кучсиз ҳидли бирикмалардир.

**Химиявий хоссалари.** Арилгалогенидларнинг химиявий хоссалари аралкилгалогенидларнинг химиявий хоссаларидан жиддий фарқ қилади. Ҳалқада жойлашган галоген ҳалқа углероди билан мустаҳкам боғланган. Бунга қарама-қарши ўлароқ ён занжир углеродида жойлашган галоген мустаҳкам боғланган эмас. Буни амалда кўрсатиш учун иккита изомер ароматик галогенли ҳосила — хлортолуол $C_6H_4(CH_3)Cl$ ва бензил хлорид $C_6H_5CH_2Cl$ — олиб уларга кумуш нитрат эритмаси таъсир эттирилади. Бунда бензил хлорид кумуш хлоридининг оқ чўкмасини бир оз қиздирилганда жуда тез ҳосил қилса, хлортолуол кумуш хлорид чўкмасини фақат узоқ муддат қайнатилгандагина ҳосил қилади:

$$C_6H_5CH_2Cl + AgNO_3 \rightarrow C_6H_5CH_2ONO_2 + \downarrow AgCl$$

Ароматик галогенли ҳосилалардаги ҳалқада жойлашган галогеннинг мустаҳкамлиги винил галогенидлардаги галогеннинг мустаҳкамлигига ўхшаш. Винил галогенидлардаги галогеннинг мустаҳкамлиги галоген атоми эркин электронлар жуфтининг қўш боғнинг π-электронлари билан ўзаро таъсирлашиши билан тушунтирилса, арилгалогенидлардаги галогеннинг мустаҳкамлиги галоген атоми эркин электронлар жуфти билан ҳалқанинг π-электронлари орасидаги ўзаро таъсирлашиш билан тушунтирилади.

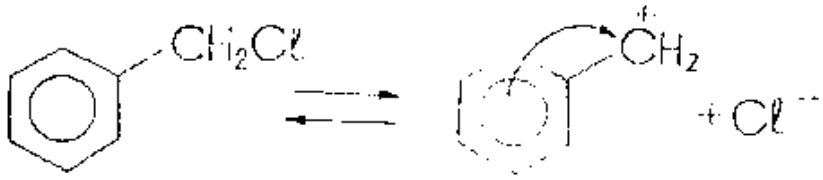



Бундай ўзаро таъсирлашиш натижасида C—Cl боғининг узунлиги қисқаради, дипольмоментининг қиймати камаяди, яъни галогенининг ҳаракатчанлиги камаяди. Шунинг учун ҳам арилгалогенидлар оддий шароитда нуклеофил ўрин олиш реакцияларига киришмайди.

Арилгалогенидлар бензол ҳалқаси ҳисобига электрофил ўрин олиш реакциялари $S_E$ га киришади. Бунда галоген электрофил ўрин олиш реакциясининг йўналиши ва тезлигига қандай таъсир қилади деган савол туғилиши табиийдир. Бу саволга жавоб бериш учун галоген билан ароматик ҳалқа орасидаги ўзаро электрон таъсирни ҳисобга олиш лозим. Маълумки, галоген атомида эркин электронлар жуфти мавжуд бўлиб, бу электронлар жуфти ароматик системанинг π-электрон булутлари билан ўзаро таъсирлашади (+ М-эффект). Шунга кўра галоген I тур ўринбосар сифатида кириб келаётган иккинчи функционал группани *о*- ва *п*- ҳолатларга йўналтиради.

Иккинчи томондан эса кучли электрономанфий бўлган галоген атомлари электронлар булутини ароматик ҳалқадан ўзига тортади (—I-эффект). Арилгалогенидларда индуктив эффект мезомер эффектга нисбатан устунликка эга бўлгани учун пировардида электрон зичлик галоген томон силжийди, электрофил ўрин олиш реакцияларида ароматик система дезактивлашади. Шундай қилиб, электрофил ўрин олиш реакцияларда арилгалогенидлардаги галоген кириб келаётган ўринбосарни *о*- ва *п*- ҳолатларга йўналтирса-да, ароматик системанинг дезактивлашиши натижасида бу реакциялар қийинчилик билан содир бўлади.

Аралкилгалогенидлардаги ён занжирда жойлашган галогеннинг ҳаракатчанлиги алканлар моногалогенли ҳосилаларидаги галогеннинг ҳаракатчанлигига ўхшаш. Масалан, бензил хлориддаги галоген атомининг ҳаракатчанлигига сабаб шуки, бу бирикма реакция жараёнида галоген аниони ва бензил катионини анча осон ҳосил қилади. Бензил катионининг мусбат заряди ароматик ҳалқанинг π-электронлари билан қисман сўндирилади, натижада, бензил катионининг турғунлиги ошади.



Ҳосил бўлган карбкатионнинг турғунлиги туфайли галоген атоми ҳаракатчан бўлади. Шунинг учун у нуклеофил ўрин олиш реакцияларида осонлик билан гидроксил, алкоксигруппа, аминогруппа ва бошқаларга алмашинади:

$$C_6H_5CH_2Cl + NaOH \rightarrow C_6H_5CH_2OH + NaCl$$

$$C_6H_5CH_2Cl + NaOC_2H_5 \rightarrow C_6H_5—CH_2—O—C_2H_5 + NaCl$$

Арилгалогенидларда галоген мустаҳкам бирикқан бўлишига қарамай ҳозирги вақтда бундай галогенларни ҳам алмаштирадиган қатор ўрин олиш реакциялари маълум. Бундай реакциялар юқори босим, юқори температура ва катализаторлар иштирокида

олиб борилади. Ана шундай катализаторлардан бири Ульман катализатори (Cu) дир.

### Айрим намояндалари

**Хлорбензол** $C_6H_5Cl$ 132°C да қайнайдиган суюқлик, кучсиз ҳидга эга, $d_4^{20} = 1,1062$

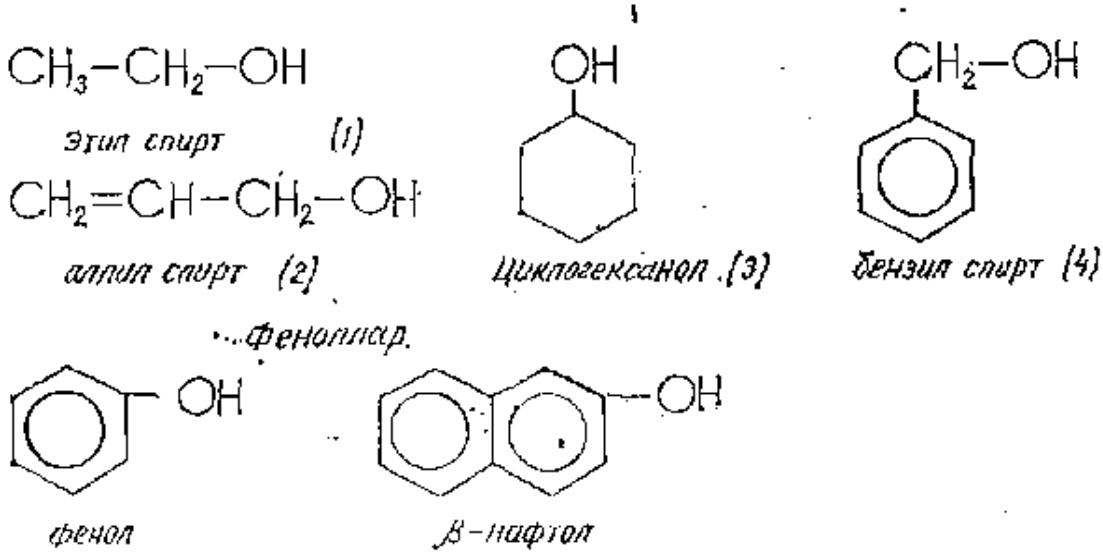
**Бензил хлорид** $C_6H_5CH_2Cl$ 179°C да қайнайдиган, ёқимли ҳидли суюқлик. Кўз ёши оқизиш таъсирига эга, $d_4^{20} = 1,0994$.

## УГЛЕВОДОРОДЛАРНИНГ КИСЛОРОД ВА ОЛТИНГУГУРТ САҚЛАГАН ҲОСИЛАЛАРИ

Углеводородларнинг кислород ва олтингугурт сақлаган ҳосилалари органик бирикмаларнинг кўп сонли ва энг муҳим группасидир. Уларга спиртлар, феноллар, оддий эфирлар, тиоллар, тиоэфирлар, альдегид ва кетонлар, органик кислоталар ва уларнинг функционал ҳосилалари (мураккаб эфирлар, кислота ангидридлари, кислота амидлари ва бошқалар) киради.

## VII боб. УГЛЕВОДОРОДЛАРНИНГ ГИДРОКСИЛ САҚЛАГАН ҲОСИЛАЛАРИ (СПИРТЛАР, ФЕНОЛЛАР, НАФТОЛЛАР)

Гидроксил группа — OH органик бирикмаларнинг энг муҳим синфлари бўлган спиртлар ва фенолларнинг функционал группасидир. Гидроксил группа фенолларда ароматик ҳалқанинг углерод атоми билан бевосита боғланган бўлса, спиртларда — хоҳлаган бирорта бошқа углеводородларнинг углерод атоми билан боғланган бўлади. Масалан, спиртлар:

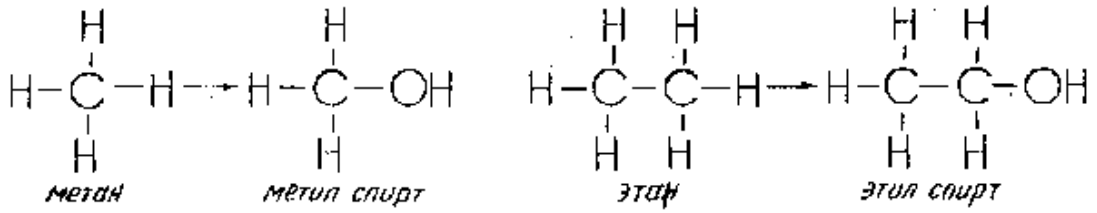


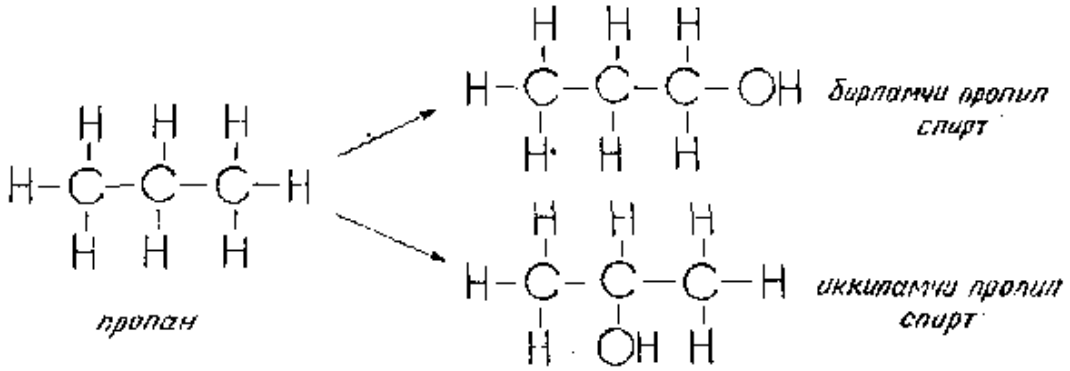

Гидроксил группанинг қайси углеводород қолдиғи билан боғланганига қараб спиртлар тўйинган (1), тўйинмаган (2), алицикклик (3) ва ароматик (4) спиртларга бўлинади.

Спиртлар ва феноллар гидроксил группаларининг сонига қараб бир атомли ва кўп атомли спиртлар ҳамда фенолларга тафовут қилинади.

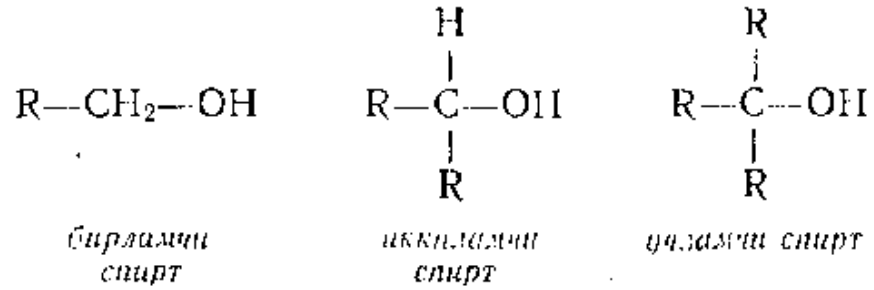
## ТЎЙИНГАН БИР АТОМЛИ СПИРТЛАР. АЛКАНОЛЛАР — $C_nH_{2n+1}OH$

Тўйинган углеводород молекуласидаги истаган бир водород атомини гидроксил группага алмаштириб ҳосил қилинадиган органик бирикмалар бир атомли спиртлар ёки алканоллар дейилади. Шунга кўра:




**Тузилиши, изомерияси, номенклатураси.** Молекуласидаги гидроксил қандай углерод атомига бириккаплигига қараб спиртлар бирламчи, иккиламчи ва учламчи спиртларга бўлинади:

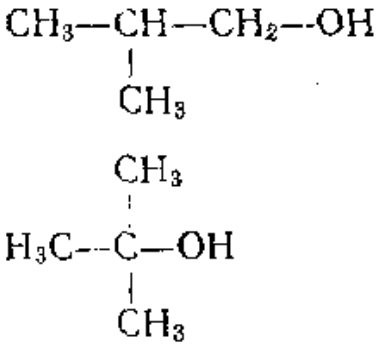



Баъзи бир тўйинган бир атомли спиртларнинг тузилиши, изомерияси ва номенклатураси 14-жадвалда келтирилган.

Тўйинган бир атомли спиртларнинг изомерияси углерод скелетининг изомериясига ва гидроксил группанинг ҳолатига боғлиқ, масалан:

$CH_3CH_2—CH_2—CH_2—OH$ — *бирламчи бутил спирт*

$CH_3—CH_2—CHOH—CH_3$ — *иккиламчи бутил спирт*



*изобутил спирт*



*учламчи изобутил спирт*

14-жадвал

**Баъзи бир алканолларнинг номенклатура ва изомерияси**

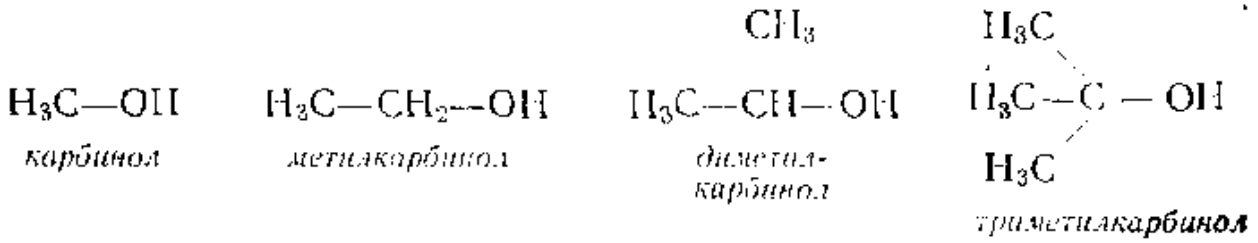
| Эмпирик формуласи | Оддийлаштирилган структура формуласи | Номи | | |
|---|---|---|---|---|
| | | РФИ бўйича | РИ бўйича | ХХИ бўйича |
| $CH_3OH$ | $CH_3OH$ | метил спирт | карбинол | метанол |
| $C_2H_5OH$ | $CH_3—CH_2—OH$ | этил спирт | метилкарбинол | этанол |
| $C_3H_7OH$ | $CH_3—CH_2—CH_2—OH$ | бирламчи пропил спирт | этилкарбинол | 1-пропанол |
| | $CH_3—CHOH—CH_3$ | иккиламчи пропил спирт | диметилкарбинол | 2-пропанол |
| $C_4H_9OH$ | $CH_3—CH_2—CH_2—CH_2OH$ | бирламчи бутил спирт | пропилкарбинол | 1-бутанол |
| | $CH_3—CHOH—CH_2—CH_3$ | иккиламчи бутил спирт | метилэтилкарбинол | 2-бутанол |
| | $CH_3—CH(CH_3)—CH_2—OH$ | изобутил спирт | изопропилкарбинол | 2-метил-1-пропанол |
| | $CH_3—C(CH_3)(CH_3)—OH$ | учламчи изобутил спирт | триметилкарбинол | 2-метил-2-пропанол |

Радикал-функционал номенклатура. Тўйинган бир атомли спиртларни радикал-функционал номенклатура бўйича *аташ учун аввал гидроксил группа боғланган радикал аталиб*, сўнгра спирт сўзи қўшилади. Масалан, метил спирт, этил спирт, бирламчи пропил спирт ва ҳоказо.

Халқаро ўринбосарли номенклатура. Алканолларни халқаро ўринбосарли номенклатура бўйича аташда тегишли тўйинган углеводородларнинг тўлиқ номига-**ол** қўшимчаси қўши-

лади. Агар *спирт бир неча изомерга эга бўлса, у ҳолда* уларни аташ учун гидроксил сақлаган узун занжир топилади, гидроксил группа яқин томондан номерланади, радикал ва гидроксилнинг ҳолати кўрсатилади. Масалан, формулалари юқоридаги жадвалда келтирилган изобутил ва учламчи изобутил спиртлари мос равишда 2-метил-1-пропанол ва 2-метил-2-пропанол деб аталади.

Рационал номенклатура. Баъзи ҳолларда спиртларни номлашда уларни энг оддий спирт — метил спирт (карбинол)нинг ҳосиласи деб қаралади ва спиртларнинг номи карбинолнинг метил *группа водородлари* алмашинган радикалларнинг номига «карбинол» сўзини қўшиш билан ҳосил қилинади.




## Табиатда учраши ва олиниши

Спиртлар табиатда эркин ҳолда жуда кам миқдорда учрайди. Масалан, метил спирт баъзи бир ўсимликларнинг эфир мойларида, этил спирт ҳайвон ва ўсимлик организмида жуда ҳам кам миқдорда учрайди. Аммо мураккаб ва оддий эфир ҳолида спиртлар табиатда кенг тарқалган. Метил спирт оддий эфир ҳолида лигнин таркибида, цетил спирт $C_{16}H_{33}OH$ мураккаб эфир ҳолида спермацет таркибида, мирицил спирт $C_{30}H_{61}OH$ эса мум таркибида учрайди.

Спиртлар синтетик ва биохимиявий усуллар билан ҳосил қилинади. Қуйида бу усулларнинг энг муҳимлари билан танишамиз:

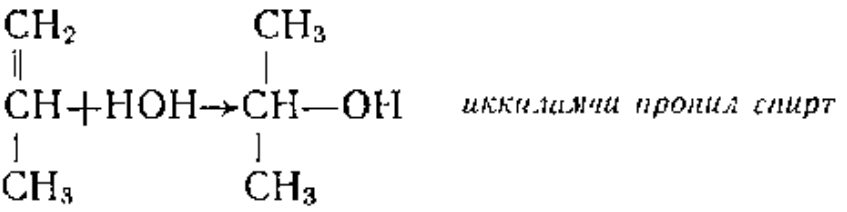
1. Галоидалкиллар ишқорларнинг сувдаги эритмалари билан гидролизланганда ҳосил бўлади:

$$CH_3—CH_2—J+NaOH\rightarrow CH_3—CH_2—OH+NaJ$$

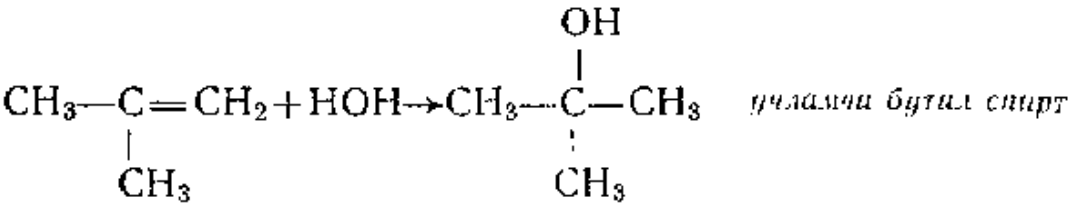
2. Олефинларни каталитик гидратлаш орқали олинади:

$$CH_2=CH_2+HOH \xrightarrow[суюлт.]{H_2SO_4} CH_3—CH_2OH$$

Агар пропилен ва унинг гомологлари гидратланса бирикиш реакцияси Марковников қоидаси бўйича бориб иккиламчи ва учламчи спиртлар ҳосил бўлади:



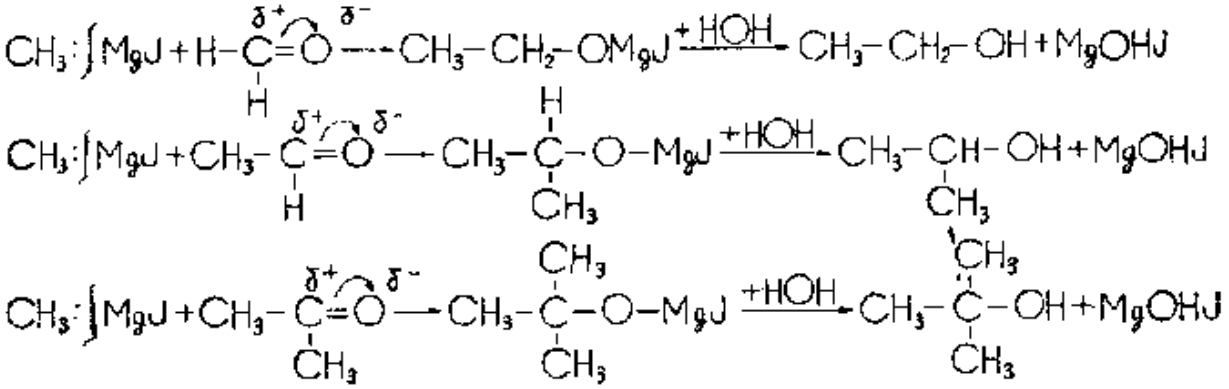

*иккиламчи пропил спирт*



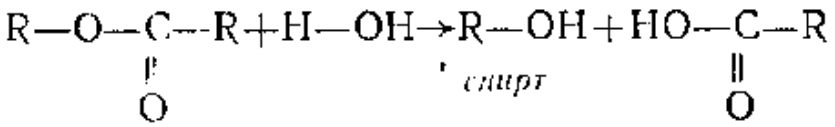

*учламчи бутил спирт*

Бу реакция халқ хўжалигида катта аҳамиятга эга.

3. Альдегид ва кетонларга Гриньяр реактиви таъсир эттириб спиртлар олиш мумкин. Бу реакцияларда оралиқ маҳсулот сифатида магний галоидалкоголятлар ҳосил бўлади. Сўнгра магний галоидалкоголятлар сув билан парчаланади ва тегишли спирт олинади. Гриньяр реактивининг чумоли альдегиди билан таъсирлашувидан бирламчи, сирка ва ундан юқори альдегидлар билан таъсирлашувидан иккиламчи, кетонлар билан таъсирлашувидан эса учламчи спиртлар ҳосил бўлади:




4. Мураккаб эфирларни гидролизлаб ҳам спиртлар олиш мумкин:




*спирт*

*кислота*

Бу реакция кислота ёки ишқор катализаторлигида боради.

5. Моносахаридларни ачитқи ферментлар таъсирида бижғитиш билан ҳам спиртлар ҳосил қилинади:

$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow[\text{зимаза}]{\text{фермент}} 2C_2H_5OH + 2CO_2$$

Ушбу реакцияда қўшимча маҳсулотлар сифатида сирка альдегид ва сивуха мойлари* ҳосил бўлади.

**Физикавий хоссалари.** Спиртларнинг дастлабки вакиллари ($C_{11}$ гача) оддий шароитда суюқлиқ бўлиб, ундан кейингилари ($C_{12}$ дан бошлаб) қаттиқ жисмлардир. Бу фақатгина нормал занжирли бирламчи спиртларга тааллуқли бўлиб, тармоқланган занжирли спиртларга тегишли эмас, чунки гидроксилнинг ҳолати, углерод скелетининг тармоқланганлиги спиртларнинг физикавий хоссаларига катта таъсир кўрсатади. Нормал спиртлар тармоқланган занжирли спиртларга нисбатан анча юқори температурада қайнайди. Углерод атомлари сони бир хил бўлган бирламчи спиртлар иккиламчи спиртларга нисбатан, иккиламчи спиртлар эса учламчи спиртларга нисбатан юқори температурада қайнайди.

Спиртларнинг солиштирма оғирлиги сувнинг солиштирма оғирлигидан кичик, яъни бирдан кам. Уларнинг бутил спиртигача бўлган дастлабки намояндалари сув билан ҳар қандай нисбатда аралашади, бирламчи бутил спиртдан бошлаб спиртларнинг сувда эрувчанлиги кескин камаяди, юқори спиртлар эса амалда сувда эримайди.

Қуйи молекуляр спиртлар ўзига хос кучли «спирт» ҳидига, гомологик қатордаги ўрта спиртлар ўткир ёқимсиз ҳидга эга, юқори молекуляр спиртлар эса ҳидсиздир.

Агар спиртларнинг қайнаш температурасини молекуляр массалари тенг бўлган оддий эфирларнинг қайнаш температураси билан солиштирилса, спиртларнинг қайнаш температураси ғайри табиий юқори эканлиги сезилади. Масалан, этил спирт $C_2H_5OH$ 78°С да, диметил эфир эса — 24°С да қайнайди. Спиртларнинг эфирларга нисбатан ғайри табиий юқори температурада қайнашининг сабаби спиртларнинг молекулалари ассоцилланган бўлиб, улар ўртасида водород боғланишининг мавжудлигидадир.

Водород боғланишининг мавжудлиги туфайли спиртлар қиздирилганда фақат молекулаларни газ ҳолига ўтказибгина қолмай, балки дастлаб бу бирикмаларни бир-биридан ажратиш, водород боғланишни узиш лозим бўлади. Шунинг учун ҳам спиртларни қайнаш даражасига келтириш учун юқори температура зарур бўлади.

Водород боғланишининг энергияси (5—10 ккал/моль) оддий О—Н боғи энергиясидан (109 ккал/моль) анча кам. Шунинг учун водород боғланиш фақат спиртларнинг физикавий хоссаларига таъсир кўрсатиб, химиявий хоссаларига таъсир кўрсата олмайди. Водород боғланишнинг мавжудлиги спиртларнинг гомологик қаторида газ ҳолатдаги бирикмаларнинг йўқлигини ва қуйи спиртларнинг сувда яхши эришини билдиради.

**Химиявий хоссалари.** Классик тасаввурларга кўра спиртлар нейтрал моддалар бўлиб, яққол ифодаланган кислота ва асос хоссаларига эга эмас. Спиртлар индикаторларга деярли таъсир

* Сивуха мойи-н-пропил спирт, бирламчи изобутил спирт ва бирламчи изоамил спиртларнинг аралашмасидан иборат.

қилмайди. Лекин спиртлар маълум даражада амфотер хоссаларни намоён қилади. Спиртлар баъзи реакцияларда кучсиз, кислотали, баъзиларида эса кучсиз асосли хоссаларни намоён қилади. Спиртларга ишқорий металлар таъсир эттирилганда водород ажралиб чиқиб, алкоголятлар ҳосил бўлади:

$$2R{-}OH + 2Na \rightarrow 2RO^{-}Na^{+} + H_2\uparrow$$

Алкоголятларнинг ҳосил бўлиш реакцияларида спиртлар кучсиз кислота хоссаларини намоён қилади. Спиртлар сувга нисбатан анча кучсиз кислоталардир, шунинг учун ҳам сув спиртларни алкоголятлардан сиқиб чиқаради:

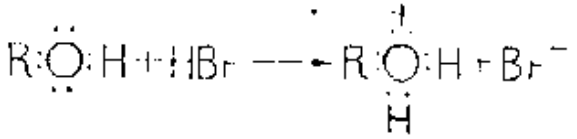
$$C_2H_5O^{-}Na^{+} + H{-}OH \rightarrow Na^{+}OH^{-} + C_2H_5OH$$

Сув спиртларга нисбатан анча кучли кислота эканлигини тушунтириш учун сув ва спиртларнинг молекула тузилишлари таққосланади:

$$R{-}O{-}H \qquad\qquad H{-}O{-}H$$

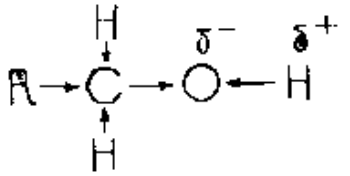
Бунда спиртлар сувдан алкил группани сақлаши билангина фарқланишини кўриш мумкин. Алкил группа эса + I-эффектга эга, шу туфайли у электрон булутни ўзидан итариб, кислород атомидаги электрон булутининг зичлигини оширади. Натижада **анионнинг барқарорлиги камаяди** ва спирт кучсиз кислота даражасига келиб қолади. Яна ҳам аниқроғи, кислород атомидаги электрон булутининг зичлиги ортиши билан O—H боғининг диссоциланиш даражаси камаяди.

Спиртларнинг асосли хоссаси протон $H^+$ ни боғлаш учун OH группанинг кислород атомидаги эркин электронлар жуфтини бера олиши билан боғланган. Ҳақиқатда ҳам спиртлар кучли кислоталар билан реакцияга киришганда кислотанинг протонини бириктириб олади ва протонланган спирт ёки алкилоксоний ионини ҳосил қилади:



Бу реакцияда спирт протонни бириктириб олганлиги учун асос хоссаларини намоён қилади.

Спиртлар молекулаларидаги кислород атоми энг кўп электроманфийликка эга. Шунинг учун кислород ва водород орасидаги электронлар жуфти кислород атоми томон силжиган, яъни O—H боғи қутбланган:



Ана шундай қутбланиш туфайли водород атоми қисман мусбат, кислород атоми эса қисман манфий зарядланган. Шунинг учун ҳам спирт гидроксилидаги водород атоми ҳаракатчан бўлиб металлга, радикалга ва кислота қолдигига осон алмашинади.

Иккинчи томондан, кислород атомининг электроманфийлиги углеродникига нисбатан кўп бўлганлиги учун спиртлар молекуласидаги С—О боғи ҳам қутбланган. Албатта, бундай қутбланиш оқибатида спиртнинг гидроксил группаси диссоциланмайди, ион ҳосил қилмайди, шунинг учун ҳам у лакмус қоғози рангини ўзгартирмайди. Шундай бўлса ҳам баъзи реакцияларда С—О боғининг қутбланганлиги натижасида гидроксил группа маълум даражада ҳаракатчан бўлади ва спиртлар С—О боғининг узилиши ҳисобига нуклеофил ўрин олиш ва ажралиш реакцияларига киришади.

Ниҳоят, спиртлардаги С—О боғининг қутбланганлиги, радикалларнинг мусбат индукцион эффектга эга эканлиги углерод билан водород атомлари орасидаги электронлар жуфтининг углерод атоми томон силжишига сабабчи бўлади. Бу эса спирт радикалидаги водородларнинг, айниқса, гидроксил бириккан углероддаги водородларнинг ҳаракатчанлигини оширади. Шу сабабли спиртлар яна радикалдаги водород атомларини алмаштириш ва оксидланиш реакцияларига киришади.

Юқорида айтилганлардан кўриниб турибдики, спиртлар турли хил кимиявий реакцияларга киришар экан. Бу реакцияларни ўрганишни осонлаштириш учун уларни спиртларнинг рационал формуласи R—O—H га мос ҳолда группаларга бўлиб оламиз:

I. Спирт гидроксилидаги водород атоми хоссаларига асосланган реакциялар.

II. Спирт гидроксилининг хоссаларига асосланган реакциялар.

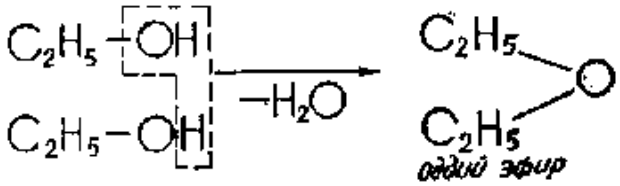
III. Спирт радикалидаги ўзгаришларга асосланган реакциялар.

IV. Спиртларнинг оксидланиш реакциялари.

## I. Спирт гидроксилидаги водород атомининг хоссаларига асосланган реакциялар

1. Спиртларга натрий металлининг таъсири. Бу реакция натижасида алкоголят ҳосил бўлишини юқорида кўриб ўтган эдик. Фақат шуни таъкидлашимиз лозимки, алкоголятлар олиш учун ишқорий металлардан ташқари ишқорий-ер металлардан ҳам фойдаланса бўлади. Ҳозирги вақтда алюминий алкоголяти $(C_2H_5O)_3Al$ ҳам олинган бўлиб, у баъзи моддаларни синтез қилишда катализатор сифатида қўлланилади.

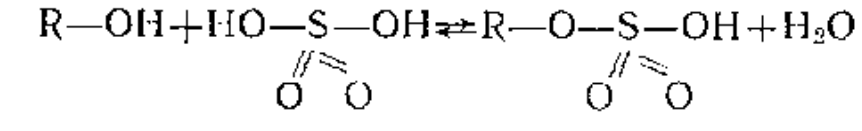
2. Гидроксилдаги водород атомининг радикалларга алмашинишн натижасида оддий эфирлар ҳосил бўлади. Бунинг учун спиртни концентрланган сульфат кислота каби сув тортиб олувчи модда билан қиздирилади:



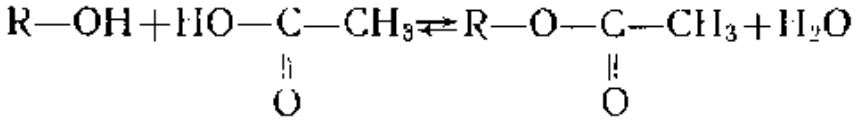

*оддий эфир*

Икки молекула спиртдан бир молекула сув ажралиб чиққанлиги сабабли оддий эфирларни спиртларнинг ангидриди деб қараш мумкин.

3. Гидроксилдаги водород атомини кислота қолдиғига алмашиниши натижасида мураккаб эфирлар ҳосил бўлади. Бу реакция спиртларга минерал ёки органик кислоталар таъсир эттирилганда содир бўлади:




*сульфат кислота* *спирт ва минерал кислота мураккаб эфири*




*сирка кислота* *спирт ва органик кислота мураккаб эфири*

Мураккаб эфир ҳосил қилиш реакцияси этерификация (латинча aether — эфир демакдир) реакцияси деб аталади. Этерификация реакцияси қайтар реакция бўлиб, ҳосил бўлган сув мураккаб эфирни қайтадан спирт ва кислотага парчалайди, яъни мураккаб эфир гидролизланади. Реакцияни ўнг томонга йўналтириш учун ҳосил бўлаётган моддани реакция муҳитидан чиқариб туриш зарур.

Н. А. Меншуткин ва Б. Н. Меншуткинларнинг аниқлашича этерификация реакцияси бирламчи спиртларда иккиламчиларга нисбатан, иккиламчи спиртларда учламчиларга нисбатан осон ва тез кетади. Буни электрон нуқтаи назаридан қуйидагича тушунтириш мумкин. Маълумки, метил радикали (умуман радикаллар) мусбат индукцион эффектга (+*I*) эга. Учламчи спиртларда гидроксил тутган углерод атоми учта радикалнинг мусбат индукцион таъсирига учраганлиги учун бу углерод атомининг электрон зичлиги ошади. Бу эса ўз навбатида O—H боғидаги электрон зичликни водород атоми томон силжитади, натижада водород атоми кислород билан мустаҳкамроқ бирикиб, ҳаракатчанлиги камаяди.




*учламчи спирт* *бирламчи спирт*

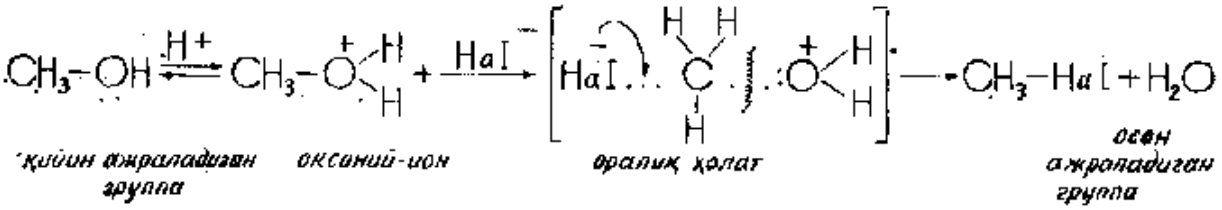
Бирламчи спиртларда эса гидроксил тутган углерод атоми фақат битта метил группанинг индукцион таъсирига учрайди. Оқибатда гидроксил водородининг ҳаракатчанлиги учламчи спиртдагидек камаймайди.

Шундай қилиб, гидроксилдаги водород бирламчи спиртларда иккиламчи спиртларга нисбатан, иккиламчи спиртларда эса учламчи спиртларга нисбатан ҳаракатчан бўлар экан.

## II. Спирт гидроксилининг хоссаларига асосланган реакциялар

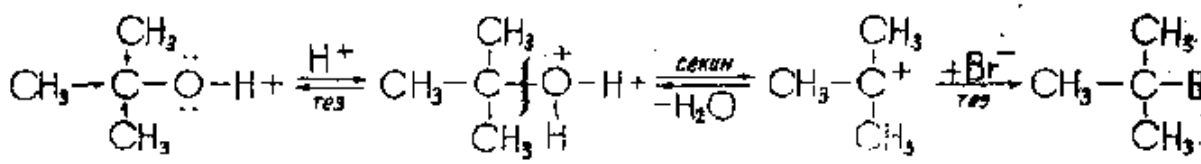
1. Спиртларга водород галогенид, шунингдек, фосфор ва олтингугуртнинг галогенли бирикмаларини таъсир эттирилганда галогенли ҳосилалар олинади (200-бет). Бирламчи спиртларнинг тетрагональ углерод атомида кечадиган бу нуклеофил ўрин олиш реакциялари ҳам бирламчи галоидалкилларлардаги каби $S_N2$ механизми бўйича боради. Бироқ спиртларда қийин ажраладиган $OH^-$ бўлганлиги учун гидроксилни тўғридан-тўғри нуклеофил алмаштириш мумкин эмас. Бундай ҳолларда қийин ажраладиган группани осон ажраладиган группага ўтказилади. Чунончи, спиртларда бу реакцияни кислотали катализ шароитида ўтказиш билан амалга оширилади:

$$CH_3-OH+HHal \longrightarrow CH_3-Hal+H_2O$$




Бу ерда шуни эслатиб ўтиш лозимки, учламчи спиртлар иккиламчи, ва айниқса, бирламчи спиртларга қараганда ўз гидроксилини галогенга осон алмаштиради. Учламчи спиртлар энг кўп индуктив эффектга эга бўлгани учун гидроксил группанинг ажралиши осонлашади ва ҳосил бўлган катионнинг барқарорлиги ортади. Бу реакция $S_N1$ механизм бўйича боради. Бироқ, бу ҳолда ҳам, худди $S_N2$ реакциялардаги каби аввал спиртнинг протонланиши содир бўлади. Натижада, қийин ажраладиган $OH^-$ осон ажраладиган группа — сув молекуласига ўтказилади.

$$(CH_3)_3C-OH+HBr \rightarrow (CH_3)_3C-Br+H_2O$$



2. *Спиртларнинг дегидратланиши.* Спиртлар шароитга қараб ички молекуляр ёки молекулалараро дегидратланишга учрайди. Спирт мўл олиниб, концентрланган сульфат кислота билан қиздирилганда икки молекула спиртдан бир молекула сув ажралиб чиқади (молекулалараро дегидратланиш) ва оддий эфирлар ҳосил бўлади (253-бетга қ.). Агар спиртлар ортиқча сульфат кислота, $ZnCl_2$ ва бошқа сувни тортиб олувчи моддалар иштирокида юқорироқ температурада қиздирилса, спиртнинг бир молекуласидан бир молекула сув ажралиб чиқади (ички молекуляр дегидратланиш) ва алкенлар ҳосил бўлади:

$$H_3C-\underset{H}{\underset{|}{CH}}-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-CH_3 \xrightarrow[H_2SO_4]{170^\circ C} H_2O + CH_3-CH=CH-CH_3$$

## III. Спирт радикалидаги ўзгаришларга асосланган реакциялар

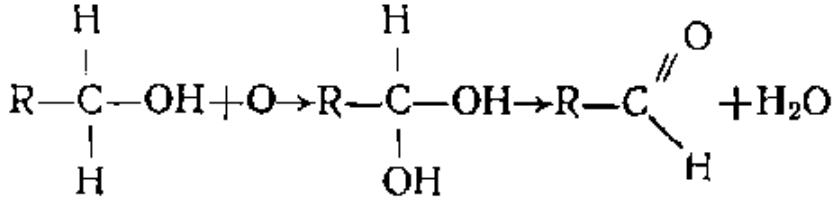
Спирт радикалидаги водород атомлари ҳар хил атомлар ёки атомлар группаси билан алмашиниш реакциясига киришади. Мисол тариқасида уларнинг галогенлар билан алмашиниш реакциясини кўрсатиш мумкин. Радикалдаги водород атомларини галогенларга алмаштирилса ҳам спирт, ҳам галогенли ҳосила хоссаларига эга бўлган моддалар ҳосил бўлади. Этил спиртдан синтезланган ана шундай галогенли ҳосила н а р к о л а н ёки а в е р т и н наркотик таъсирга эга бўлиб, гинекологияда ва хирургияда ишлатилади:

$$H-\underset{H}{\underset{|}{C}}-CH_2OH \rightarrow Br-\underset{Br}{\underset{|}{C}}-CH_2OH$$

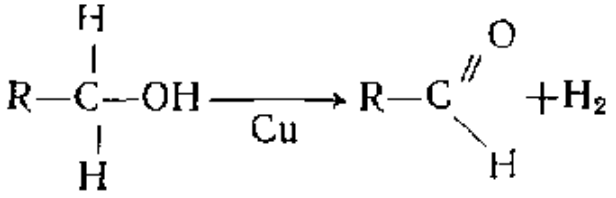
## IV. Спиртларнинг оксидланиш реакциялари

Оксидланиш реакциялари кучли оксидловчилар (бихромат кислота, перманганат кислота) ёки 300—400°С да катализаторлар иштирокида олиб борилади. Спиртларнинг оксидланиш реакциялари уларнинг бирламчи, иккиламчи ёки учламчи бўлишига қараб турлича кечади.

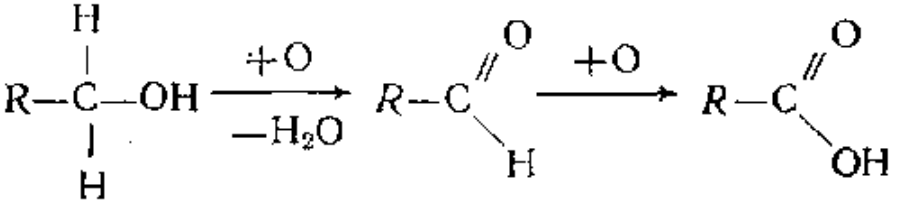
а) бирламчи спиртлар оксидланганда альдегидлар ҳосил бўлади. *Реакцияда оралиқ маҳсулот сифатида битта углерод атомида иккита гидроксил* сақлаган бирикма ҳосил бўлади. Бу бирикма беқарор бўлгани учун осон парчаланиб сув ва альдегидга айланади:



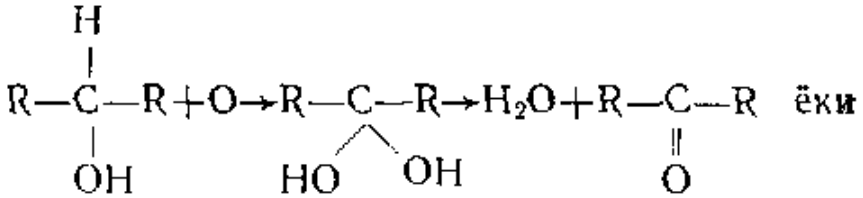
Бирламчи спиртлар Cu, Pt, Pd каби катализаторлар иштирокида юқори температурада қиздирилганда дегидрогенланиш содир бўлади:

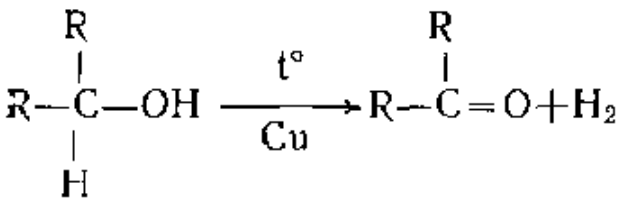


Альдегидлар спиртларга нисбатан осон оксидланади, шунинг учун ҳам бу шароитда улар органик кислоталаргача оксидланиши мумкин:



б) иккиламчи спиртлар оксидланганда кетонлар ҳосил бўлади. Иккиламчи спиртларнинг оксидланиши бирламчи спиртларнинг оксидланиши каби содир бўлади:





в) учламчи спиртлар оддий шароитда оксидланмайди. Мабодо юқори температурада учламчи спиртларни оксидлашга муваффақ бўлинса, бунда оксидланиш молекуланинг дегидратланиши ва алкенлардаги каби углерод-углерод боғининг узилиши билан содир бўлади.

Спиртларнинг оксидланиш реакцияси катта аҳамиятга эга. Бу реакция ёрдамида спиртнинг бирламчи, иккиламчи ёки учламчи

эканлигини аниқлаш ҳамда турли органикбирикмаларни синтезлаш мумкин.

## Айрим намояндалари

**Метанол (метил спирт ёки ёғоч спирти)** $CH_3OH$. Метанол спиртлар олишнинг умумий усулларидан бири билан олиниши мумкин. Техникада асосан қуйидаги икки усул билан олинади:

1. Ёғочни қуруқ ҳайдаш усули билан олиш. Ёғоч қуруқ ҳайдалганда қаттиқ, суюқ ва газсимон маҳсулотлар ҳосил бўлади. Бу маҳсулотларда 1—2 процент метил спирт, 5—10 процент сирка кислота ва 0,2—0,5 процент ацетон бўлади. Аралашмадаги метил спиртни ажратиб олиш учун аввало аралашма сўндирилган оҳак $Ca(OH)_2$ ёрдамида сирка кислотадан тозаланади:

$$CH_3—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—OH + Ca(OH)_2 \rightarrow (CH_3—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—O—)_2Ca + 2H_2O$$

Сўнгра ацетон билан метанол аралашмаси ректификацион аппаратда ҳайдалади ва метанол ажратиб олинади.

2. *Синтез-газдан метанол ҳосил қилиш.* Метан сув буғи ёки углерод (IV)-оксид билан биргаликда 850°С атрофида никель катализатори устидан ўтказилганда углерод (II)-оксид ва водородга парчаланади:

$$CH_4 + H_2O \rightleftarrows CO + 3H_2$$
$$CH_4 + CO_2 \rightleftarrows 2CO + 2H_2$$

Ҳосил бўлган газлар аралашмаси синтез-газ дейилади. У 300—600°С да 500 атм. босим остида катализатор ($ZnO$ ва $Cr_2O_3$ аралашмаси) иштирокида қиздирилса, метил спирт ҳосил бўлади:

$$CO + 2H_2 \rightarrow CH_3OH$$

Бу усул билан олинган метанол иқтисод жиҳатдан арзон ва анча тозадир.

Метанол — 65°С да қайнайдиган рангсиз суюқликдир. Яхшилаб тозаланган метанол вино спиртнинг ҳидига ўхшаш ҳидга, техник метанол эса ўзига хос ёқимсиз ҳидга эга. Метанол заҳарли, у ичилса кишини кўр қилиб қўяди, кўпроқ миқдори эса ўлимга олиб келади.

Метанол бирламчи спиртларга хос химиявий реакцияларга киришади.

Метанол эритувчи сифатида ҳамда чумоли альдегид, метилацетат, метил- ва диметиланилин, метиламин, метилхлорид, диметилсульфат олишда ишлатилади.

**Этанол, этил спирт ёки вино спирт** (Spiritus vini). Этанол халқ

хўжалиги учун қимматбаҳо хом ашё бўлиб, техникада биохимиявий ёки химиявий — синтетик усуллар билан олинади.

1. Биохимиявий усул — спиртни бижғитиш усули билан олишдир. Бу усулнинг моҳияти шундан иборатки, крахмалли моддалар, масалан буғдой, жўхори, жавдар, картошкалар солоддан олинадиган амилаза ферменти иштирокида сув буғи билан ишланади. Бунда юқоридаги ўсимликлар таркибидаги крахмал мальтозага айланади:

$$(C_6H_{10}O_5)_n + n\,H_2O \rightarrow nC_{12}H_{22}O_{11}$$

*крахмал* — *мальтоза ёки солод шакари*

Мальтоза эса мальтаза ферменти иштирокида сувни бириктириб олади ва икки молекула глюкозага айланади:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + HOH \rightarrow 2C_6H_{12}O_6$$

*глюкоза*

Глюкоза эса ўз навбатида бир қанча биологик процесслар натижасида этанолга айланади: $C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2C_2H_5OH + 2CO_2$.

Қўшимча моддалардан тозалаш учун бижғитиб олинган спирт ректификация қилинади, натижада, тозаланган спирт, яъни ректификат спирт олинади. Бундай спирт таркибида 95,5% этанол ва 4,5% сув бўлади. Спиртнинг процент миқдорини бу шароитда бундан ошириб бўлмайди, чунки сув билан азеотроп аралашма ҳосил қилади. Шунинг учун сувсизлантирилган (абсолют) спирт олишда химиявий усуллардан фойдаланилади. Масалан, ректификат спирт сўндирилмаган оҳак ёки кальций метали кабилар билан ишланганда спирт таркибидаги сув улар билан бирикиб кристаллгидрат ҳосил қилади, спирт эса абсолютланади. Кам миқдорда абсолют спирт олиш учун ректификат спиртга сувсиз мис (II)-сульфат, $CuSO_4$ солинади. Бунда оқ рангли мис (II)-сульфат спиртдаги сувни бириктириб олади ва кўк рангли кристаллгидрат $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ га айланади.

Сўнгги йилларда этил спирт крахмалли озиқ-овқат маҳсулотларидан эмас, балки целлюлозали бирикмалардан ҳам олинмоқда. Целлюлозанинг формуласи $(C_6H_{10}O_5)_n$ ҳам крахмалнинг формуласидан фарқ қилмайди, аммо целлюлоза сувда эримайди. Целлюлоза сульфат кислота иштирокида ва босим остида гидролизланиб глюкозага айланади.

Гидролиз натижасида ҳосил қилинган глюкоза юқорида кўрсатилган усул билан этил спиртга айлантирилади. Бундай спирт гидролиз спирти деб аталади ва техник мақсадлар учун ишлатилади.

2. Синтетик усуллар билан этил спирт олиш. Бу усуллар ичида энг аҳамиятлиси этил спиртни этиленни гидратлаб олиш ҳамда ацетилендан синтезлашдир. Бу усуллар тегишли мавзуларда баён этилган эди.

Этанол рангсиз, куйдирувчи мазали, ўткир ҳидли, 78°С да қайнайдиган суюқлиқ. Тозаланган спирт арақ, коньяк тайёрлашда, фармацияда эса спиртли настойкалар тайёрлашда кўп миқдорда ишлатилади. Этил спирт каучук, хлороформ, этил эфир синтезида кўп миқдорда ишлатилади. Спиртдан медицинада дезинфекцияловчи восита сифатида фойдаланилади. Этанол оз миқдорда кишини маст қилади, кўп миқдорда эса наркозга ўхшаш ҳолатга олиб келади.

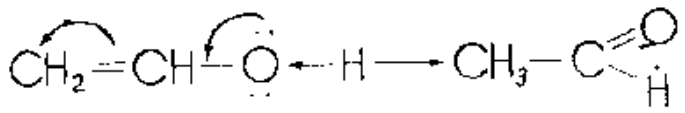
## ТЎЙИНМАГАН БИР АТОМЛИ СПИРТЛАР

Молекуласида қўш боғ ёки уч боғ ва гидроксил сақлаган органик бирикмалар тўйинмаган бир атомли спиртлар дейилади. Тўйинмаган бир атомли спиртлар ҳам икки турли бўлади:

1. Биринчи тур тўйинмаган бир атомли спиртларда гидроксил группа қўш боғ тутган углерод атомига бириккан бўлади. Бу тур тўйинмаган бир атомли спиртлар яна винил спирти тури деб аталади: $CH_2=CH-OH$ винил спирт.

2. Иккинчи тур тўйинмаган бир атомли спиртларда гидроксил группа қўш боғ тутмаган углерод атомига бириккан бўлади. Улар яна аллил спирти тури деб аталади: $CH_2=CH-CH_2-OH$.

Винил спирти турига кирувчи тўйинмаган спиртлар жуда бекарор бўлиб эркин ҳолда учрамайди. Улар дарҳол изомерланиб альдегид ёки кетонларга айланади. Бу ҳодисани 1887 йилда Эльтеков кашф этганлиги туфайли унинг номи билан Эльтеков қоидаси дейилади.



Бу тур тўйинмаган спиртлар кўпинча еноллар ҳам деб аталади.

Винил спиртнинг оддий ва мураккаб эфирлари барқарор бирикмалар бўлиб, саноатда кенг қўламда ишлатилади. Улар биринчи маротаба Фаворский томонидан синтезланган:

$$H-C\equiv C-H+HO-R\rightarrow CH_2=CH-O-R$$

*спирт* *винил эфир*

$$H-C\equiv C-H+HO-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3\rightarrow CH_2=CH-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3$$

*сирка кислота* *винилацетат*

Винилацетат 73°С да қайнайдиган суюқлиқ. У осон полимерланиб поливинилацетатга айланади:

$$n CH_2=CH \longrightarrow (-CH_2-CH-)_n$$
$$\quad\quad\quad

## КЎП АТОМЛИ СПИРТЛАР

Молекуласида икки ва ундан ортиқ гидроксил группалар сақлаган бирикмалар кўп атомли спиртлар дейилади. Кўп атомли спиртлардан биз икки ва уч атомли спиртлар билан танишиб чиқамиз.

### ИККИ АТОМЛИ СПИРТЛАР (ГЛИКОЛЛАР, ДИОЛЛАР)

Углеводородларнинг ҳар хил углерод атомларидаги иккита водород атомини иккита гидроксил группага алмашинишни ҳисобига ҳосил бўладиган бирикмалар икки атомли спиртлар дейилади. Уларнинг биринчи вакили этилендан келиб чиққан бўлиб, ундаги иккита гидроксил группа иккита углерод атоми билан бириккан, яъни

$$\begin{array}{l} CH_2—OH \\ | \\ CH_2—OH \end{array}$$

Икки атомли спиртлар гликоллар дейилади. Гликол сўзи грекча бўлиб, гликос — ширин демакдир. Ҳақиқатан ҳам икки атомли спиртларнинг таъми ширин бўлади. Гликолларни РН га мувофиқ аташ учун шунча углерод сақлаган олефинларнинг номига «гликол» сўзи қўшиб айтилади. Икки атомли спиртларни халқаро ўринбосарли номенклатурага мувофиқ аташ учун тегишли алканларнинг тўлиқ номига «диол» қўшимчаси қўшиб ўқилади. Масалан, этиленгликол $CH_2OH—CH_2OH$ этандиол; 1,2-пропиленгликол $CH_2OH—CHOH—CH_3$ 1,2-пропандиол; 1,3-пропиленгликол $CH_2OH—CH_2—CH_2OH$ 1,3-пропандиол деб ўқилади ва ҳоказо.

Икки атомли спиртларнинг энг оддий намояндаси этандиол билан танишиб чиқамиз. Этандиол саноатда этилендан олинади, бунинг учун аввал дихлорэтан ҳосил қилинади (а). Сўнгра галоген атомлари сода ишгирокида ва босим остида гидроксил группаларга алмаштирилади (б).

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

б) $CH_2Cl—CH_2Cl+2HOH\rightarrow CH_2OH—CH_2OH+2HCl$

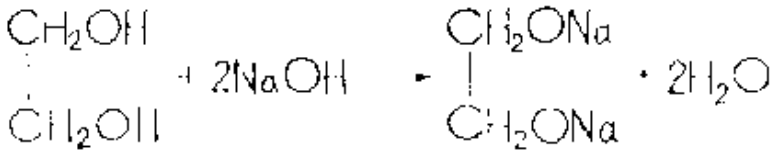
Этиленгликолни яна Вагнер реакцияси ёрдамида олиш мумкин.

**Физикавий хоссалари.** Этиленгликол рангсиз, таъми ширин, қуюқ суюқлик, 197°С да қайнайди. Сув ва спирт билан яхши аралашади.

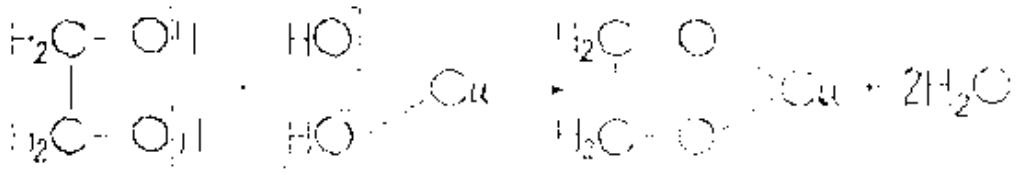
**Химиявий хоссалари.** Этиленгликол бир атомли спиртлар киришган ҳамма реакцияларга киришади. Масалан, алкоголятлар, оддий ва мураккаб эфирлар ҳосил қилади, галогенли ҳосилаларга айланади, оксидланиб альдегид ва кислоталар ҳосил қилади.

Кўп атомли спиртларда, жумладан, икки атомли спиртларда гидроксил группалари сонининг ошиши гидроксил водородида кучсиз кислоталик хоссанинг пайдо бўлишига олиб келади. Шу-

нинг учун ҳам этиленгликол бир атомли спиртлардан фарқли равишда ишқорлар билан реакцияга киришади ҳамда оғир металлар гидроксидларини эритиб юборади. Натижада, гликолятлар ҳосил бўлади:

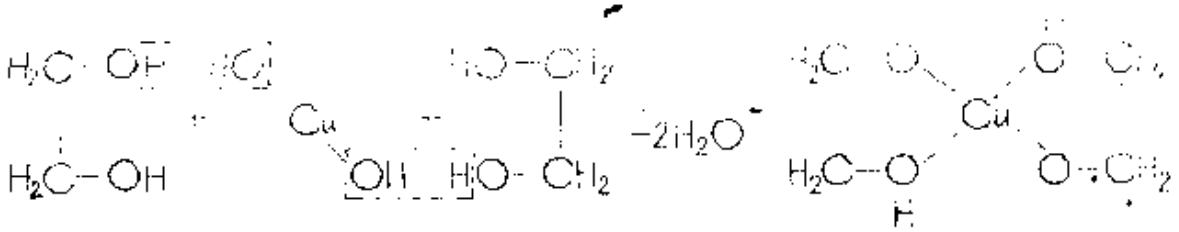


натрий гликолят



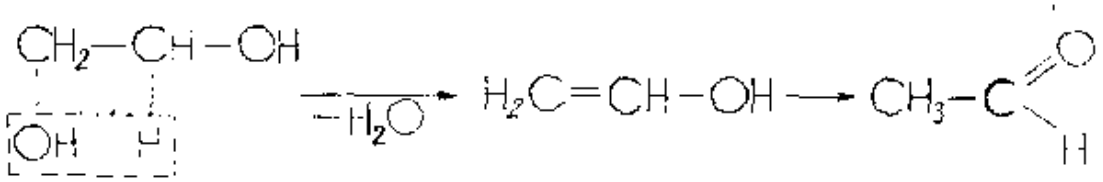
мис гликолят

Ҳақиқатда этиленгликолнинг мис гидроксид билан реакцияси анча мураккаб бўлиб, реакцияда икки молекула этиленгликол иштирок этади ва реакция қуйидагича боради:



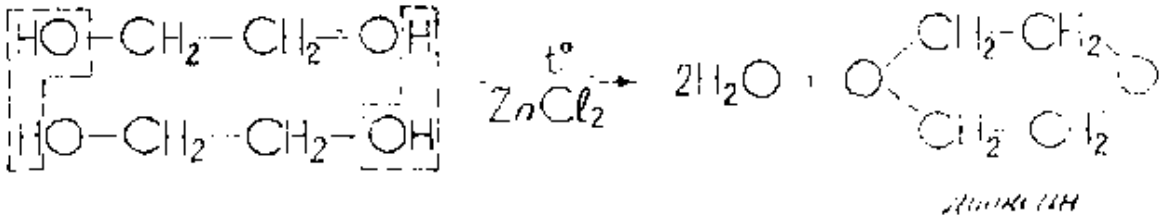
Ҳосил бўлган бирикмада мис атоми икки молекула этиленгликол *билан иккита асосий ва иккита қўшимча валентликлар билан* боғланган (қўшимча боғлар кислороддаги эркин электронлар жуфти ҳисобига ҳосил бўлади). Молекула айрим атомларининг қўшимча валентликлар ҳисобига бирикишидан ҳосил бўлган циклли**р хелатлар** деб аталади. Демак, юқоридаги ҳосил бўлган бирикма хелат бирикма дейилади.

Этиленгликолнинг дегидратланиши диққатга сазовордир. Этиленгликолдан сув ажралиб чиқиши шароитга қараб икки хил бўлиши мумкин: ички молекуляр дегидратланиш ва молекулалараро дегидратланиш. Фақатгина битта молекуладан сув ажралиб чиқиши билан борадиган дегидратланиш ички молекуляр дегидратланиш дейилади. *Икки ва ундан ортиқ молекулаларнинг бирикишидан* сув ажралиб чиқиши молекулалараро дегидратланиш дейилади: а) *этиленгликол ички молекуляр дегидратланганда сирка* альдегид ҳосил бўлади:



Бунда оралиқ модда сифатида тўйинмаган винил спирт ҳосил бўлади. Аммо молекуласидаги битта углеродда бир вақтнинг ўзида ҳам қўш боғ, ҳам гидроксил группа бўладиган бирикмалар беқарор бўлиши сабабли винил спирт тезда қайта гуруҳланиб сирка альдегидга айланади;

б) этиленгликол молекулалараро дегидратланишга учратилганда циклик бирикма — диоксан ҳосил бўлади:

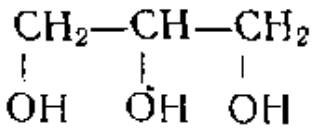


Диоксан 1906 йили А. Е. Фаворский томонидан синтезланган. У рангсиз, тиниқ суюқлик бўлиб 101°С да қайнайди. Эритувчи сифатида кўп ишлатилади.

Этиленгликол саноатнинг турли тармоқларида ишлатиладиган бирикмадир. У сув билан аралаштирилганда сувнинг музлаш температурасини пасайтириб юбориши сабабли «антифризлар», яъни паст температурада музлайдиган аралашмалар тайёрлашда ишлатилади. Антифризлардан самолёт ва автомашиналарнинг моторини совитишда фойдаланилади. Ҳозирги вақтда этиленгликол синтетик тола — лавсан ва турли хил пластмассалар олишда кенг ишлатилмоқда.

## УЧ АТОМЛИ СПИРТЛАР (ТРИОЛЛАР, ГЛИЦЕРИНЛАР)

Молекуласидаги учта углерод атомида учта гидроксил группа сақлаган углеводород ҳосилалари уч атомли спиртлар ёки триоллар дейилади. Уч атомли спиртларнинг энг оддий вакили пропантриол ёки глицериндир:

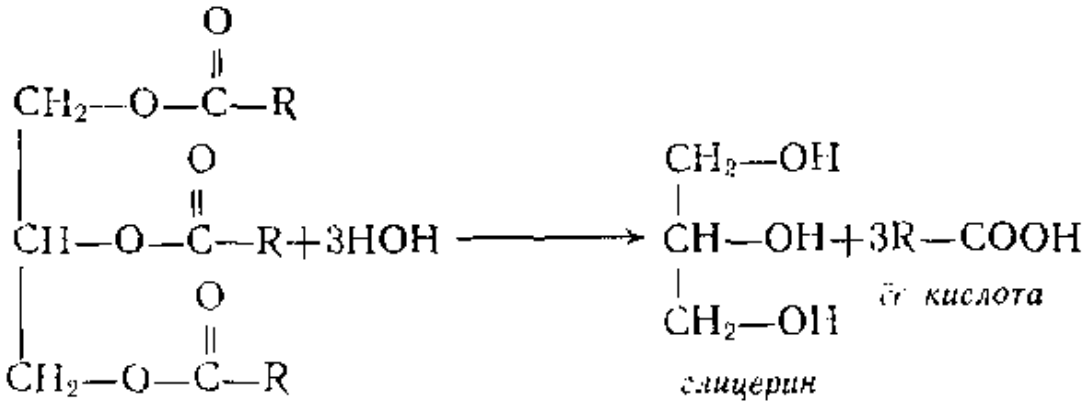


Глицеринни биринчи марта химик ва фармацевт Шееле ёғни қўрғошин оксид билан қиздириш натижасида ҳосил қилган. Унинг тузилишини ва хоссаларини Шеврел, Бертло ва бошқалар чуқур ўрганган.

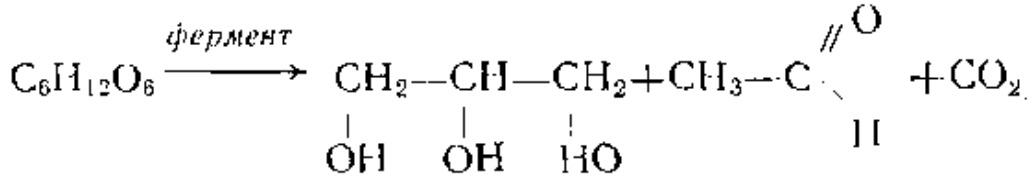
Глицерин табиатда юқори органик кислоталар билан бирга мураккаб эфир ҳолида учрайди. Глицериннинг бундай бирикмалари ёғлар деб аталади.

### Олиниш усуллари

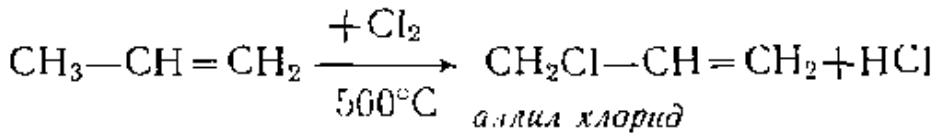
1. Ёғлар гидролиз қилинганда глицерин ва ёғ кислоталар ҳосил бўлади:



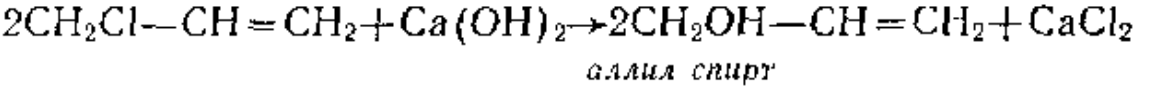

2. *Моносахаридлар махсус ферментлар билан бижғитилганда* глицерин ҳосил бўлади:



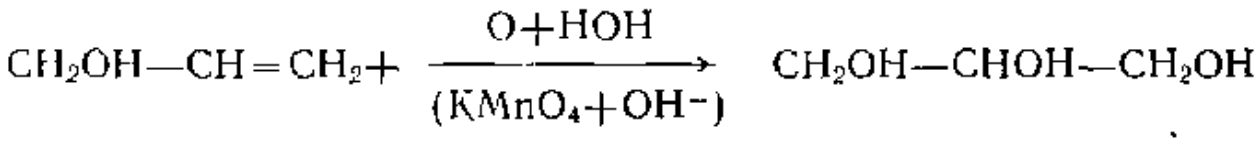

3. Ҳозирги вақтда глицерин саноатда нефтни крекинглашда ҳосил бўладиган пропилендан олинмоқда. Пропилен аввало хлорланиб аллил хлоридга айлантирилади:




Сўнгра аллил хлорид сўндирилган оҳак $Ca(OH)_2$ таъсирида аллил спиртга айлантирилади:



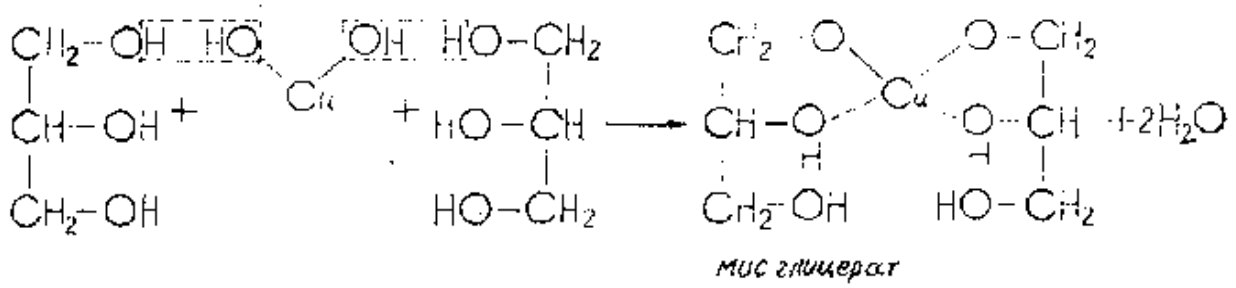

Ниҳоят, олинган аллил спирт юмшоқ шароитда оксидланади ва глицерин олинади:




**Физикавий хоссалари.** Глицерин 290°С да қайнайдиган қуюқ, ширин таъмли, гигроскопик суюқлиқ, сув ва спирт билан ҳар қандай миқдорда аралашади, эфир ва хлороформда эримайди.

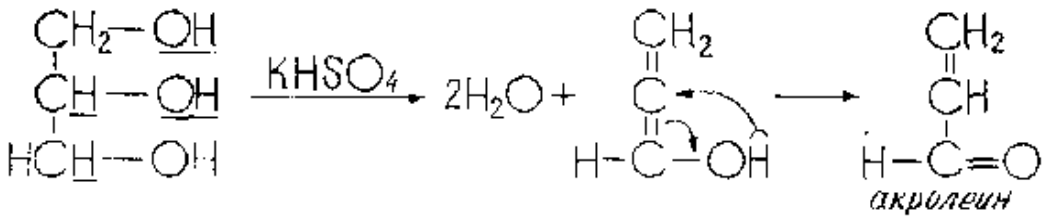
Сув билан аралаштирилган глицерин терини юмшатиш учун ишлатилади. Бу мақсадда сувсиз глицеринни қўллаш мумкин эмас, чунки сувсиз глицерин гигроскопик модда бўлгани учун тери ҳужайраларидаги сувни тортиб олиш, яъни терини қуйдириш хоссасига эга.

**Химиявий хоссалари.** Глицерин бир ва икки атомли спиртларнинг хоссаларини қайтаради. У этиленгликол каби мис гидроксидини эритиб юборади. Бунда кўк рангли эритма ҳосил бўлади:



*мис глицерат*

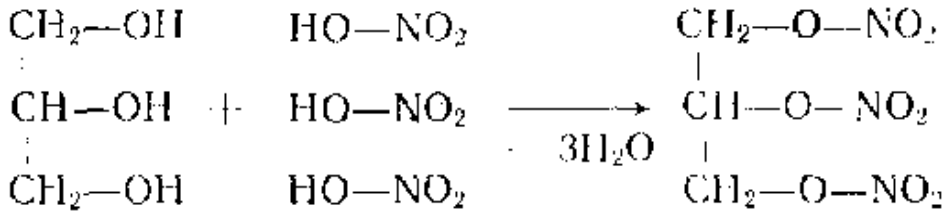
Глицерин учун характерли реакция мавжуд бўлиб, бу реакция натижасида қўланса ҳидли, бурун ва кўзни яллиғлантирадиган тўйинмаган альдегид — акролеин ҳосил бўлади. Бу реакция глицерингга сувни кучли тортиб олувчи бирикмалар таъсир эттирилганда содир бўлади:



*акролеин*

Эльтеков қоидасига биноан оралиқ маҳсулот изомерланиб акролеингa айланади.

Глицериннинг кўп миқдори глицерин тринитрат ҳосил қилиш учун сарфланади. Бунинг учун глицерингa нитрат ва сульфат кислоталар аралашмаси таъсир эттирилади:



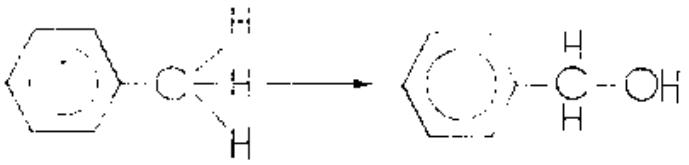
Глицерин тринитрат оғир, мойсимон ширин таъмли суюқлик. У кучли портловчи модда, динамит тайёрлашда ишлатилади.

Глицерин тринитрат заҳарли модда, аммо оз миқдорда у юрак қон томирларини кенгайтириш хоссасига эга. Шунинг учун ҳам у қимматбаҳо медицина воситаси ҳисобланиб, 1% ли спиртли эритма ва таблетка ҳолида қўлланилади.

Фармацияда глицерин суртма мойлар ва пасталар тайёрлашда ишлатилади. Глицерин, шунингдек, озиқ-овқат саноатида вино, ликёр ва лимонадларни ширинлатишда ишлатилади.

## АРОМАТИК СПИРТЛАР

Бензол гомологларининг ён занжиридаги водород атомининг гидроксил группага алмашинишидан ҳосил бўлган органик бирикмалар ароматик спиртлар деб аталади. Масалан:



*Толуол* *бензил спирт*

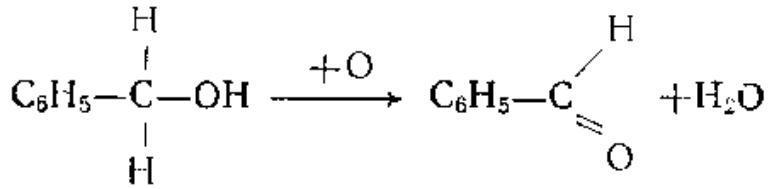
Ароматик спиртларнинг олиниш усуллари ва химиявий хоссалари алифатик спиртларникига ўхшаш. Ароматик спиртлар табиатда эркин ҳолда ва мураккаб эфир кўринишида кенг тарқалган. Улар ўсимликларнинг эфир мойлари, смолалари таркибида учрайди. Ароматик спиртларни синтетик усул билан ён занжирда галоген сақлаган галогенли ҳосилаларга ишқор таъсир эттириб олиш мумкин:

$$C_6H_5CH_2Cl + NaOH \rightarrow NaCl + C_6H_5CH_2OH$$

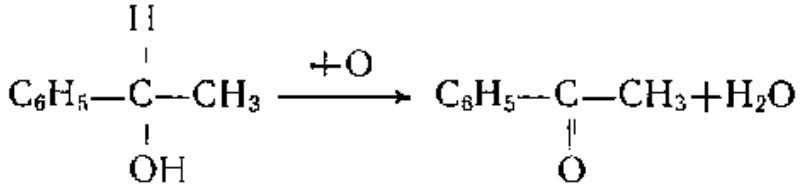
Ароматик спиртларга натрий ёки калий металлари таъсир эттирилганда алкоголятлар ҳосил бўлади:

$$C_6H_5CH_2OH + Na \rightarrow C_6H_5CH_2ONa + H$$

Ёғ қатори спиртларига ўхшаш ароматик спиртлар ҳам оксидланади. Бунда тегишли ароматик альдегид ёки кетон ҳосил бўлади:



*бензил спирт* *бензальдегид*



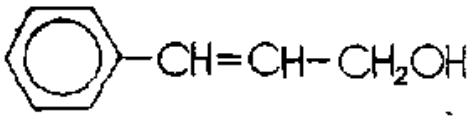
*Метилфенилкарбинол* *метилфенилкетон*

Кўпчилик ароматик спиртлар ва уларнинг мураккаб эфирлари ёқимли ҳидга эга ва шунинг учун ҳам парфюмерияда кенг қўлланилади.

### Айрим намояндалари

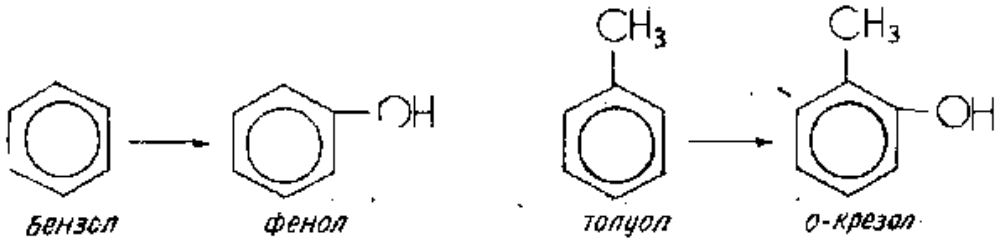
**Бензил спирт** $C_6H_5CH_2OH$ — рангсиз суюқлиқ, кучсиз ёқимли ҳидга эга. У, юқорида кўриб ўтилганидек, бензил хлоридни гидролизлаб олинади. Бензил спиртнинг органик кислоталар билан ҳосил қилган мураккаб эфирлари кўпчилик гулларнинг ёқимли ҳид берадиган эфир мойи таркибига киради. Бензил спиртнинг сирка кислота билан ҳосил қилган мураккаб эфири $C_6H_5CH_2—O—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—CH_3$ жасмингули ҳидига эга.

**Долчин спирти** — тўйинмаган ароматик спиртларнинг энг оддий вакили қуйидагича тузилишга эга:



### ФЕНОЛЛАР

Ароматик углеводородлар ҳалқасидаги бир ёки бир неча водород атомларини бир ёки бир неча гидроксил группаларга алмашиниши натижасида ҳосил бўладиган бирикмалар феноллар деб аталади.




*бензол* *фенол* *толуол* *о-крезол*

Молекуласидаги гидроксил группаларнинг сонига қараб феноллар бир атомли, икки атомли ва уч атомли бўлади.

#### БИР АТОМЛИ ФЕНОЛЛАР

Ҳалқадаги битта водород атоми гидроксилга алмашинган ароматик углеводородлар ҳосиласи бир атомли феноллар дейилади.

### Олиниш усуллари

1. Тошкўмир смоласидан олиш. Бунинг учун тошкўмир смоласи ишқор билан ишланади. Натижада, смола таркибидаги феноллар сувда яхши эрийдиган фенолятларга ўтади. Фенолятлар эритмаси ажратиб олиниб сульфат кислота билан ишланса, фенолят парчаланиб феноллар соф ҳолда ажралиб чиқади:

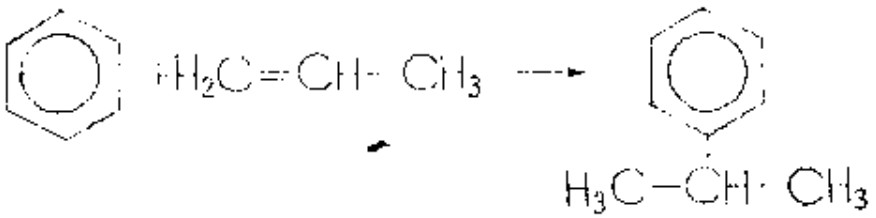
Тошкўмир смоласи $+NaOH \rightarrow$ Фенолятлар $+ H_2SO_4 \rightarrow$ Феноллар

Ҳосил бўлган феноллар аралашмаси фракциялаб ҳайдаш усули билан ажратилади.

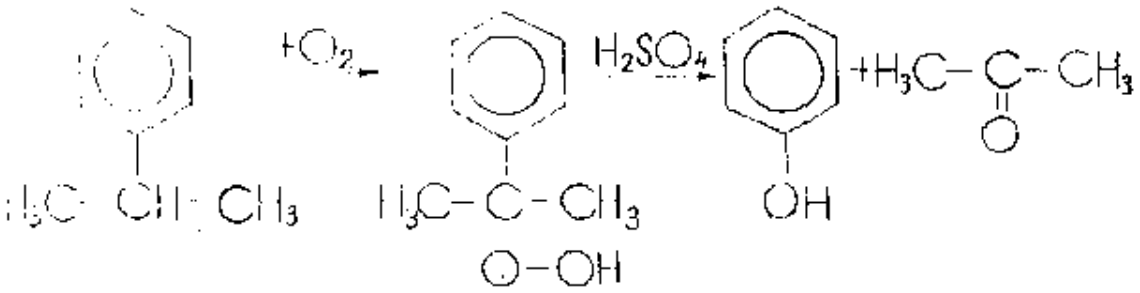
2. Фенолларни ароматик сульфокислота тузларидан, галогенли ҳосилалардан олиш тегишли мавзуларда баён қилинган эди.

3. Диазоний тузларидан олиш (387-бетга қ.).

4. Кумолни оксидлаб олиш. Бу усулда дастлаб крекинг процессида ҳосил бўладиган пропилен билан бензол $AlCl_3$ катализатори иштирокида алкилланади:

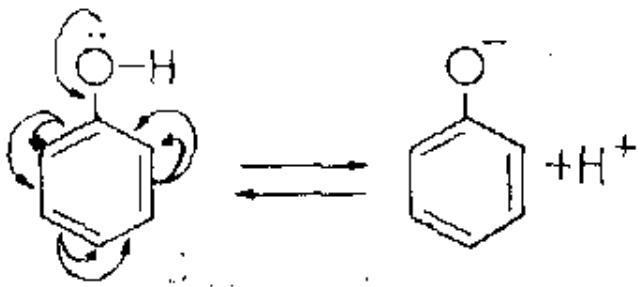


Сўнгра ҳосил бўлган кумол ҳаво кислороди билан оксидланади. Бунда *ҳосил бўлган кумол гидропероксиди сульфат кислота* билан парчаланса, фенол ва ацетон ҳосил бўлади:



**Физикавий хоссалари.** Феноллар ўзига хос ҳидли, паст температурада суюқланадиган қаттиқ моддалардир, сувда ёмон эрийди; спиртда, эфирда, бензолда яхши эрийди, терига тушса куйдиради.

**Химиявий хоссалари.** 1. Фенолларнинг кислота- асосли хоссалари. Фенол молекуласида гидроксил группа — OH ароматик ҳалқа билан бевосита боғланган. Шунга кўра кислород атомининг эркин электронлар жуфти ароматик ҳалқанинг π- электронлари билан ўзаро таъсирлашади (*p*, π- таъсирланиш). Бундай ўзаро таъсирланиш натижасида эркин электронлар жуфти ароматик ҳалқа томон силжийди, ароматик ҳалқа электрон булутининг зичлиги ортади (+M- эффект). Гидроксил группадаги кислород атомининг *электрон булутининг зичлиги камайиши оқибатида водород* атомининг диссоциланиши осонлашади.



Ҳосил бўлган фенокси анионидаги манфий зарядниг олтита углерод атомида делокаллашиши натижасида **бу анион анча барқарор бўлади.**

Шундай қилиб, спиртларда —I- эффект туфайли алкокси анионининг барқарорлиги камайса, фенолларда +M- эффект туфайли фенокси анионининг барқарорлиги ошади. Шунинг учун ҳам спиртлардан фарқли равишда феноллар фақатгина ишқорий металлар *билангина эмас, балки ишқорлар билан ҳам реакцияга киришади:*

$$2C_6H_5OH+2Na\rightarrow 2C_6H_5ONa+H_2$$

$$C_6H_5OH+NaOH\rightarrow C_6H_5ONa+H_2O$$

Иккинчи томондан, феноллардаги кислород атоми эркин электронлар жуфтининг ҳалқадаги π- электронлар секстети билан *p, π*-таъсирлашиши оқибатида гидроксил кислороди кислоталарнинг протонини бириктириб олишга эркин электронлар жуфтини бера олмайди. Шунинг учун феноллар асосли хоссани намоён қилмайди. Улар спиртлардан фарқли равишда протонни бириктириб оксоний бирикмаларга айланмайди, водород галогенид кислоталар билан реакцияга киришмайди.

Аммо фенолларнинг кислотали хоссаси жуда кучсиз. Чунончи, феноллар лакмус қоғози рангини ўзгартирмайди. Уларнинг кислотали хоссаси *энг кучсиз кислота ҳисобланадиган карбонат кислотадан* ҳам кучсиз.

2. *Оддий эфирлар ҳосил бўлиши.* Фенолнинг оддий эфирларини олиш учун амалда фенолятларга алифатик ёки ароматик галогенли ҳосилалар мис кукуни катализаторлигида таъсир эттирилади.

$$C_6H_5ONa+J-C_2H_5\rightarrow C_6H_5-O-C_2H_5+NaJ$$

*ёг-ароматик оддий эфир*

$$C_6H_5ONa+J-C_6H_5\rightarrow C_6H_5-O-C_6H_5+NaJ$$

*соф ароматик оддий эфир*

Агар фенолга калий карбонат иштирокида аллил галогенид *ёки пропаргил галогенид* таъсир эттирилса, фенолнинг тўйинмаган оддий эфирлари ҳосил бўлади:

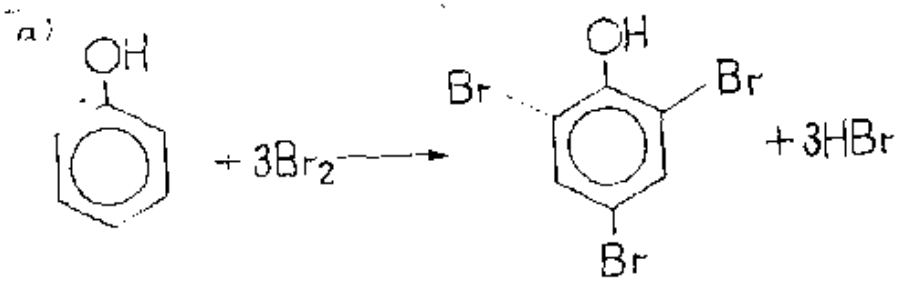
$$C_6H_5OH+ClCH_2-C\equiv CH\xrightarrow[\text{ацетон}]{K_2CO_3} C_6H_5-O-CH_2-C\equiv CH+HCl$$

3. *Мураккаб эфирлар ҳосил бўлиши.* Мураккаб эфирлар одатда фенолятларга кислота хлорангидридлари ёки ангидридлари таъсир эттириб олинади:

$$C_6H_5-ONa+Cl-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3\rightarrow C_6H_5-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3+NaCl$$

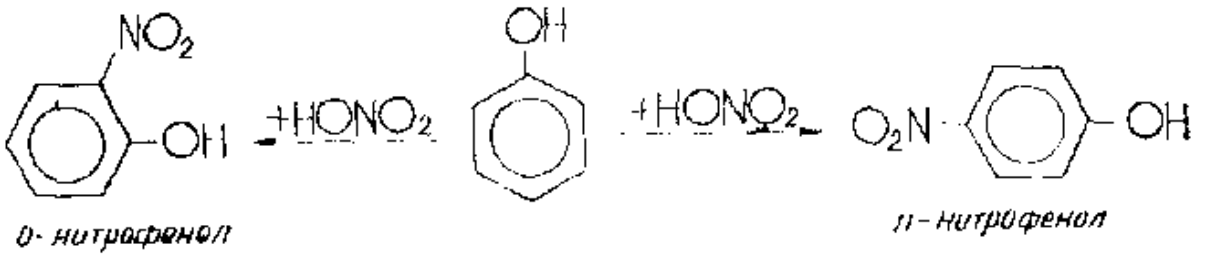
4. *Темир (III)-хлорид билан бўялиш реакцияси.* Фенолларнинг гидроксил группасига хос реакциялардан яна бири уларнинг темир (III)-хлорид билан реакциясидир. Бир атомли феноллар одатда бинафша ёки кўк ранг ҳосил қилади.

5. Бензол ядросидаги электрофил ўрин олиш реакциялари. Феноллардаги электрофил ўрин олиш реакцияларининг механизми ареналардаги электрофил ўрин олиш реакцияларининг механизми кабидир. Феноллардаги кучсиз кислоталик хоссанинг вужудга келишини кўрганимизда биз бензол қолдигининг гидроксил группага таъсири билан танишган эдик. Ўз навбатида фенол гидроксилининг ҳалқа билан ўзаро таъсири натижасида ароматик ҳалқанинг *о- ва п-ҳолатлари электрофил реагентларга нисбатан жуда актив* бўлиб қолади. Пировардида фенол молекуласидаги бу водород атомлари галогенларга (а), нитро- (б) ва сульфогруппаларга (в) ароматик углеводородлардагига нисбатан осон алмашинади. Шунингдек, шу ҳолатлардаги водород атомларининг қўзғалувчанлиги ортиши оқибатида феноллар нитрозирланиш реакциясига киришади (г):

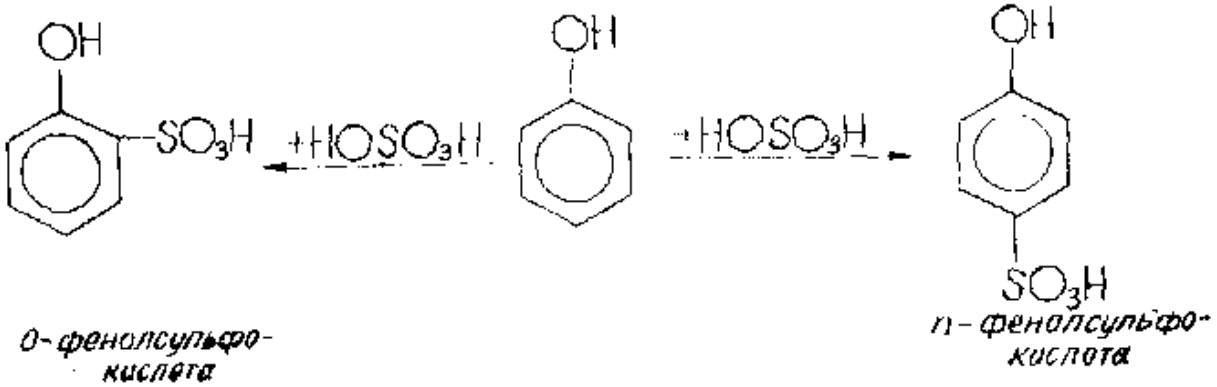



*трибромфенол*

Бу реакция миқдоран кетади. Шунинг учун ундан феноллар-нинг миқдор анализида фойдаланилади.

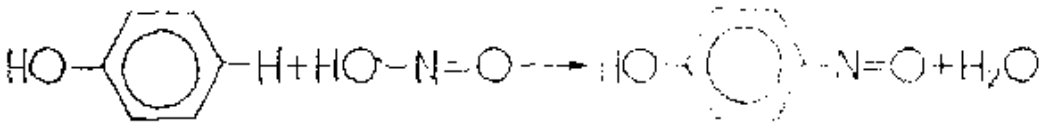



*о-нитрофенол* *п-нитрофенол*




*о-фенолсульфокислота* *п-фенолсульфокислота*

г) Фенолни нитрозолаш. Нитрит кислотанинг сувли эритмаси таъсир эттирилганда фенол *п*-ҳолатда нитрозоланади:

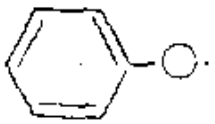


*п-нитрозофенол*

*п*-Нитрозофенол *п*-бензохинонниш монооксимига таутомердир:



6. Фенолларнинг оксидланиши. Феноллар оддий шароитда ҳаво кислороди таъсирида оксидланиб қолади, бунда уларнинг ранги аста-секин қизаради. Фенолларнинг оксидланиши жуда мураккаб химиявий процесс бўлиб, тўлиқ ўрганилмаган. Аниқланишича феноллар оксидланишининг биринчи босқичида бир валентли кислород сақлаган феноксил радикали ҳосил бўлади:



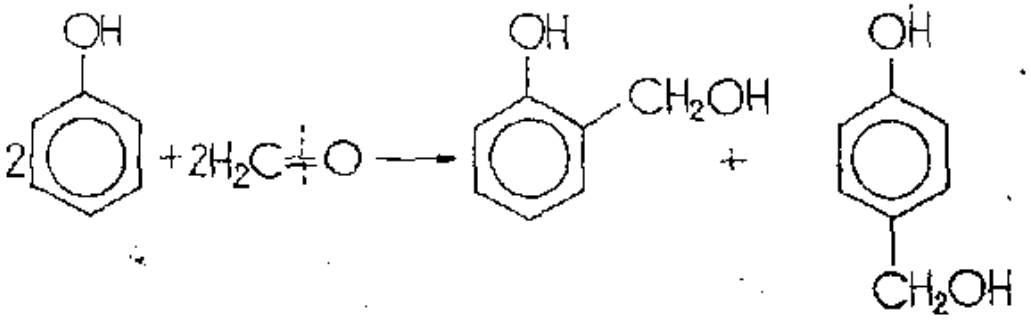
*Феноксил радикали*

Кейинчалик бу радикаллар йирик молекула ҳосил қиладиган турли мураккаб химиявий ўзгаришларга киришади.

Фенолларга кучли оксидловчилар таъсир эттирилганда хинонлар ва бошқа маҳсулотлар ҳосил бўлади.

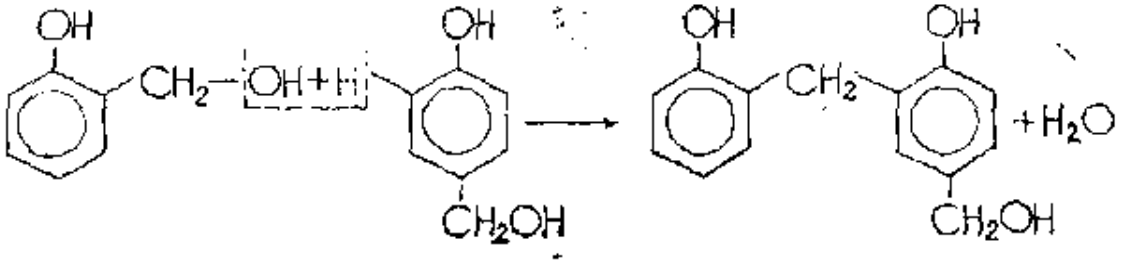
7. Фенолнинг формальдегид билан реакцияси (Гидроксиметиллаш реакцияси).

Фенол формальдегид билан конденсатланиш реакциясига киришиб, *о*- ва *п*-оксиметилфеноллар ҳосил қилади:

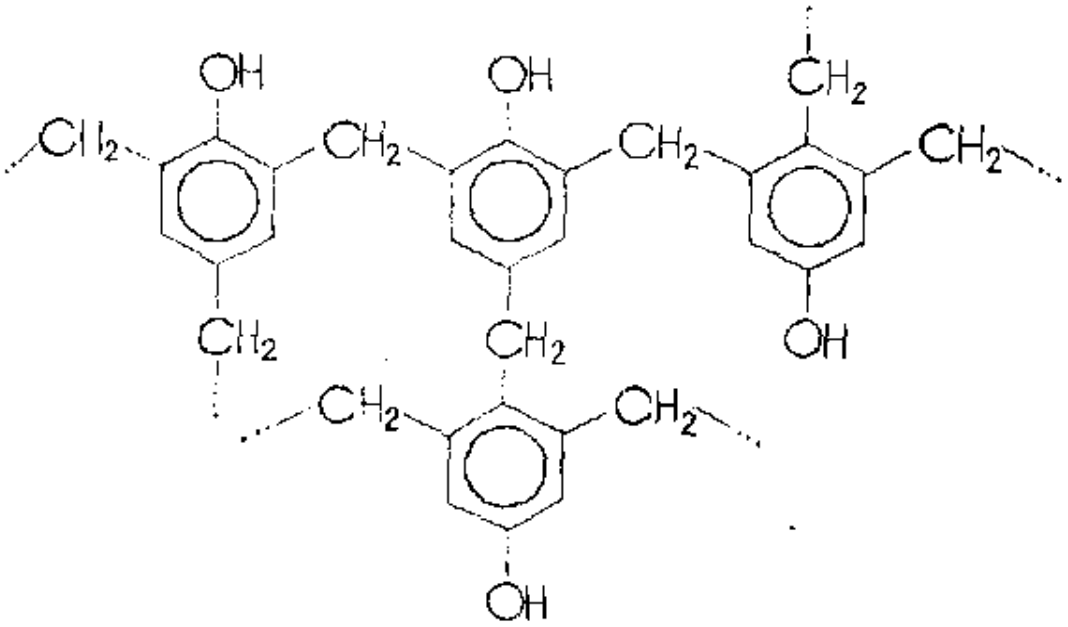


*о-оксиметилфенол* *п-оксиметилфенол*

Кейин бу моддалар ўзаро конденсатланади:



Ҳосил бўлган димерлар ўз навбатида бир-бири билан, шунингдек формальдегид ва фенол молекулалари билан яна конденсатланади. Пировардида оксифенил қолдиқлари ўзаро метилен кўприкчалари орқали бириккан тўрсимон юқори молекулали бирикмалар — фенолоформальдегид смолалар ҳосил бўлади:



Фенолоформальдегид смолалар т ў л д и р у в ч и л а р деб аталадиган бошқа материаллар билан аралаштирилиб турли ф е н о п л а с т л а р ҳосил қилинади. Шундай фенопластлар жумласига карболит, текстолит, гетинакс, стеклотекстолит ва бошқалар киради. Фенопластлар халқ хўжалигининг турли тармоқларида кенг қўлланилади.

8. Фенолларнинг антисептик хоссаси. Фенол ва унинг ҳосилалари медицинада дезинфекцияловчи ҳамда антисептик модда сифатида қўлланилади. Уларнинг антисептик хоссаси оқсилларни ивитиш қобилиятига асосланган. Фенол заҳарли модда бўлгани учун ундан фақат сиртга ишлатиладиган дори сифатида фойдаланилади. Кейинги вақтда фенол жароҳатланмаган тери орқали ҳам сўрилиши мумкинлиги аниқланди, шу сабабли уни медицинада қўллаш бирмунча чеклаб қўйилди.

## Айрим намояндалари

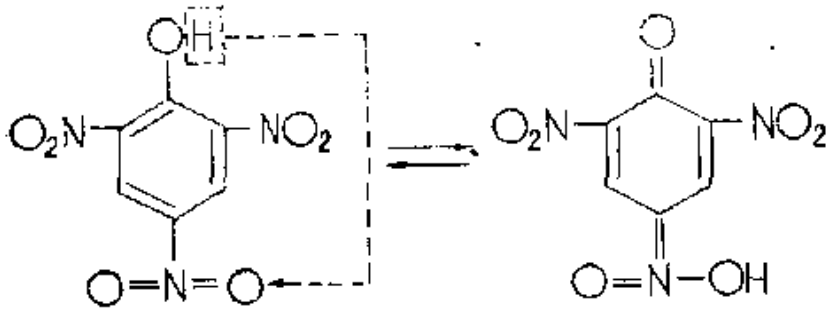
**Фенол ёки карбол кислота** (Acidum carbolicum) $C_6H_5OH$ 43°С да суюқланадиган кристалл модда, ўзига сув бириктириб олиб 16°С да суюқланадиган гидрат $C_6H_5OH \cdot H_2O$ ҳосил қилади. Фенол сувда 20°С да 1:15 нисбатда эрийди. Фенол эритмаси $FeCl_3$ билан бинафша рангга бўялади. У терига тушса куйдиради, эритмаси эса заҳарлидир. Фенол кучли антисептик модда бўлганлигидан медицинада илгари вақтларда антисептик модда сифатида ишлатилиб келинар эди, ҳозир эса бу мақсадда кам қўлланилади. Унинг 0,5—3,0% ли эритмалари хирургик асбобларни дезинфекциялаш учун ишлатилади.

Фенол техникада пластик массалар, дори-дармонлар (салицил кислота ва унинг ҳосилалари), бўёқлар, портловчи моддалар ишлаб чиқаришда кенг кўламда ишлатилади.

**Пикрин кислота ёки тринитрофенол** $C_6H_2(OH)(NO_2)_3$ сариқ рангли кристалл модда, аччиқ таъмга эга. Пикрин кислота таркибида учта нитрат кислота қолдиғи мавжуд бўлгани учун, у кучли кислота, унинг диссоциланиш даражаси минерал кислоталарнинг диссоциланиш даражасига яқинлашади.

Пикрин кислота фенолга концентрланган нитрат ва сульфат кислоталар аралашмасини таъсир эттириб олинади.

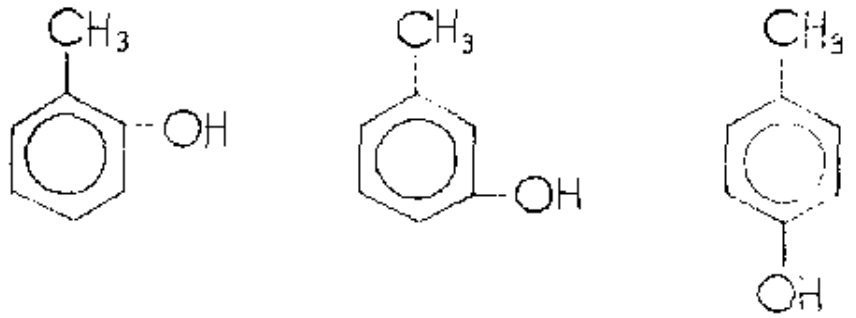
Пикрин кислота икки таутомер шаклда бўлади. Бу таутомер *шаклларнинг ўзаро бир-бирига ўтишини қуйидагича ифодалаш* мумкин:



*бензоид шакл* *хиноид шакл*

Хиноид шаклни яна аци-шакл ҳам деб юритилади, пикрин кислота ишқорлар билан аци-шаклда реакцияга киришади. Пикрин кислота портловчи модда сифатида, бўёқ модда сифатида ишлатилади, медицинада эса куйганда даво қилувчи восита сифатида қўлланилади.

**Крезоллар.** Крезоллар $C_6H_4(CH_3)OH$ — тошкўмирни қуруқ ҳайдаб олинадиган ўрта ёки карбол мойи фракциясида фенол билан биргаликда учрайди. Крезолларнинг учта изомери мавжуд:



*о-крезол* *м-крезол* *п-крезол*

Одатда крезол изомерлари ажратилмай, **трикрезол номи билан** аралашма ҳолида ишлатилади. Трикрезол — қора-қўнғир рангли, ўткир характерли ҳидга эга бўлган мойсимон суюқлиқ. Крезоллар фенолга нисбатан кучлироқ бактерицид таъсирга эга. Крезоллар сувда жуда ёмон эриганлиги учун уларнинг совунли эритмалари дезинфекцияловчи восита сифатида қўлланади. Трикрезолнинг совунли эритмаси л и з о л деб юритилади.

**Ионитлар.** Ионитлар — юқори молекуляр смолалар (фенолоформальдегид, полистирол ва бошқалар) бўлиб, ўз молекуласида функционал группа сифатида эритмадаги ионларга алмашина оладиган катион ёки анион сақлайди. Кислотали группалар, масалан $-SO_3H$, —COOH ва бошқалар, сақловчи ионитлар ўз катиони ($H^+$) ни алмаштиради ва к а т и о н и т л а р деб аталади. Асосли группалар, масалан тўртламчи, учламчи ёки бошқа аминогруппалар сақловчи ионитлар ўз аниони ($OH^-$) ни алмаштиради ва *а н и о н и т л а р деб юритилади.*

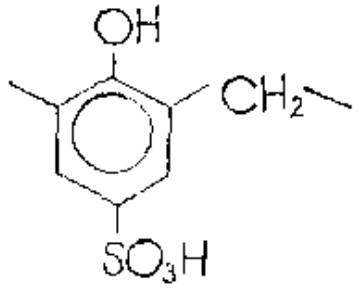
Ионитларни икки хил усул билан олиш мумкин. Биринчи усулда аввал мономер молекуласига функционал группа киритиб, *сўнгра у полимерланади. Бунга катионит КУ-1 нинг олиниши мисол бўла олади.* Иккинчи усулда эса дастлаб мономерни полимерлаб, сўнгра ҳосил бўлган *полимер молекуласига керакли функционал группалар киритилади. Катионит* КУ-2 *худди шу усул* билан олинади.

**Катионитлар.** Катионитларнинг таъсир қилиш схемасини қуйидагича ифодалаш мумкин:

$$[\text{Катионит}]\,H + Na^+ + Cl^- \rightleftarrows [\text{Катионит}]\,Na + H^+ + Cl^-$$

Катионитлар икки хил бўлади: к у ч л и к а т и о н и т л а р ва к у ч с и з к а т и о н и т л а р. Кучли катионитлар молекуласида сульфогруппа ёки фосфат группа сақланса, кучсиз катионитлар молекуласида карбоксил группа ёки фенол гидроксили сақланади. Кучли катионитлар реакция муҳитининг ҳамма кўрсаткичларида ўз водородини алмаштирган ҳолда, кучсиз катионитлар кислотали муҳитда ўз водородини ё мутлақо алмаштирмайди, ёки кучсиз алмаштиради. Бунинг сабаби шуки, кислотали муҳитда карбоксил группанинг (айниқса фенол гидроксилининг) диссоциланиши камайиб кетади. Ватанимизда ишлаб чиқариладиган кучли катионитларга КУ-1 ва КУ-2 катионитлари киради. Катионит КУ-1 ни олиш учун фенол дастлаб сульфат кислота билан сульфоланади, сўнгра ҳосил бўлган *п*-фенолсульфокислота формальдегид билан

конденсатланади. Бунда сульфогруппа сақлайдиган фенолформальдегид смола олинади:



*катионит КУ-1 занжирининг бир қисми*

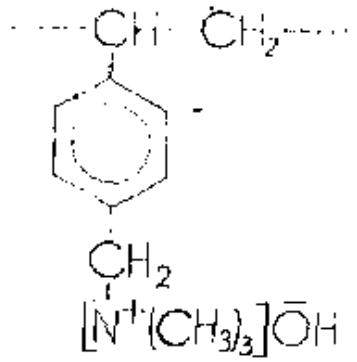
Катионит КУ-2 ни олиш учун эса аввал стирол ва дивинилбензол сополимерланади, сўнгра ҳосил бўлган сополимер хлорсульфон кислота билан сульфоланади.

**Анионитлар.** Анионитнинг таъсир қилиш схемасини қуйидагича ифодалаш мумкин:

$$[\text{Анионит}]\ OH^- + Na^+ + Cl^- \rightarrow [\text{Анионит}]\ Cl^- + Na^+ + OH^-$$

Кучли анионитлар $Ar—NR_3OH^-$ типидаги тўртламчи асослар группаларини сақласа, кучсиз анионитлар — учламчи, иккиламчи ва бирламчи асослар: $Ar—NHR_2OH^-$, $Ar—NH_2ROH^-$ ва $Ar—NH_3OH^-$ группаларини сақлайди. Кучли анионитларга мисол қилиб АВ-17 ни кўрсатиш мумкин.

Анионит АВ-17 мураккаб тузилган бўлиб, унинг молекуласи учун қуйидаги фрагмент характерлидир:



Ионитларнинг қўлланилиши ниҳоятда турли-тумандир. Таркибида эриган туз сақлаган сув дастлаб катионитлардан, сўнгра эса анионитлардан ўтказилса аввал тузларнинг катионлари $H^+$ га, кейин эса тузларнинг анионлари $OH^-$ га алмашинади, яъни сувнинг «тузсизланиши» содир бўлади. Бу процесс буғ қозонларига солинадиган сувларни «шўрсизлантириш», қурғоқчилик районларида ичишга ярамайдиган сувлардан ичимлик чучук сувлар олиш учун қўлланилади.

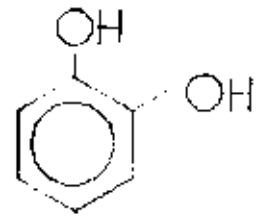
Ионитлар мураккаб аралашмалардан ҳар хил органик моддаларни, чунончи $B_1$, $B_2$, $B_6$, С витаминларини ажратиб олиш имко-

нини беради. Алкалоидлар ва баъзи бир антибиотикларни саноат миқёсида ажратиб тозалашда ҳам ионитлар кенг қўлланилади. Ионитлар, шунингдек, фармацевтик анализда ҳам қўлланилади. Охирги вақтда ионитлар дори препаратлар сифатида ҳам қўлланила бошланди (масалан, меъда ширасининг кислоталиги ошиб кетганда баъзи бир анионитларни қўллаш тавсия этилмоқда).

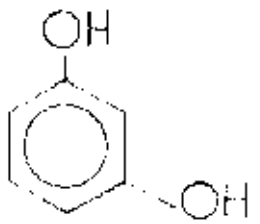
Ҳозирги вақтда қонни катионит билан ишлаб ундаги кальций катиони йўқотилмоқда ва консервация қилинмоқда.

## ИККИ АТОМЛИ ФЕНОЛЛАР

*Икки атомли фенолларда иккита гидроксил группа бир-бирига* нисбатан *орто-, мета-* ва *пара-* ҳолатларда жойлашиши мумкин. Шунга кўра учта икки атомли феноллар мавжуддир: *о-* диоксибензол ёки пирокатехин, *м-* диоксибензол ёки резорцин ва *п-* диоксибензол ёки гидрохинон:



*Пирокатехин*



*Резорцин*

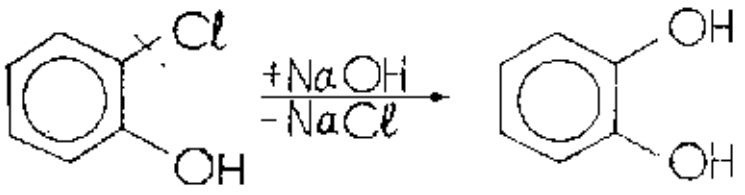


*Гидрохинон*

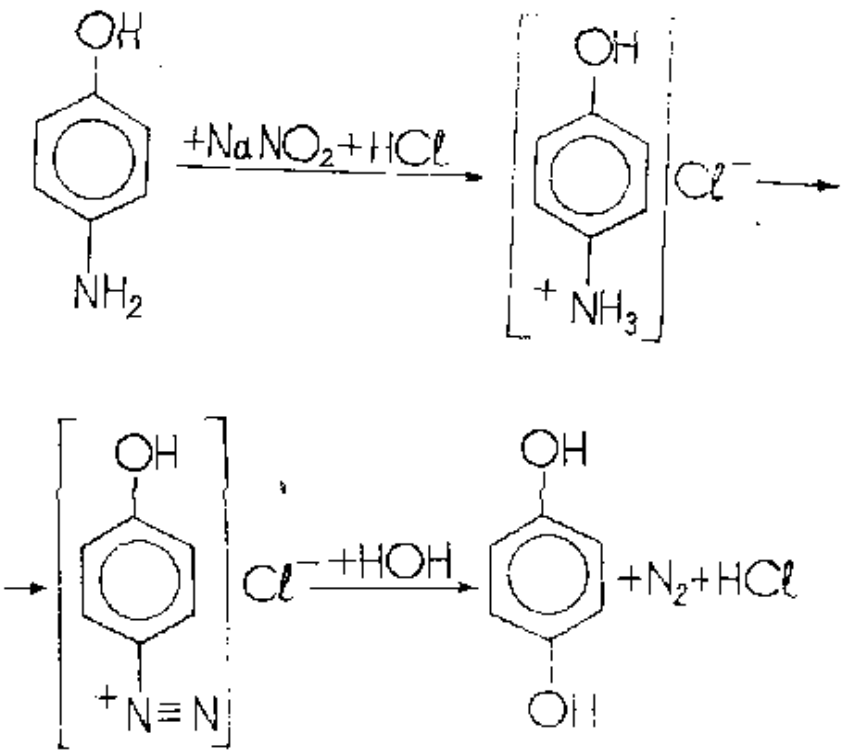
Баъзи бир икки атомли феноллар ўз ҳосилалари кўринишида табиатда ўсимлик маҳсулотлари — ошловчи моддалар, смолалар ва бошқалар таркибида учрайди.

Одатда икки атомли феноллар синтетик усуллар билан ҳосил қилинади. Икки атомли феноллар қуйидаги асосий усуллар билан олинади:

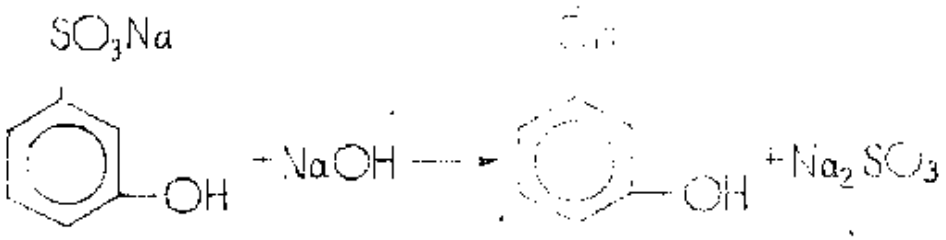
1. **Галоид ва аминофеноллардан олиш.** Бунинг учун хлорфенол юқори температурада катализатор иштирокида (мис тузлари) ишқорлар билан реакцияга киритилади:




Аминофеноллар аввал диазотлаш реакциясига киритилиб, сўнгра ҳосил бўлган диазоний тузи парчаланади:



2. **Дисульфокислоталар ёки фенолсульфокислоталарнинг тузларини ишқорлар билан қотиштириш:**



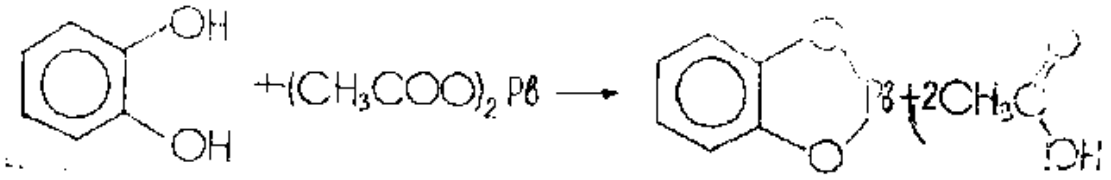
Икки атомли феноллар бир атомли фенолларнинг хоссаларига ўхшаш хоссаларга эга: улар ҳам фенолятлар, оддий ва мураккаб эфирлар ҳосил қилади, темир III- хлорид билан бўялади, ҳалқадаги водород атомларини алмашинади ва ҳоказо.

Бироқ ҳалқада иккита фенол гидроксилларнинг мавжудлиги икки атомли фенолларнинг хоссаларида акс этади ва улар бир атомли феноллардан бир оз фарқ қилади. Чунончи, икки атомли феноллар бир атомли фенолларга нисбатан сувда анча осон эрийди. Бир атомли феноллар нисбатан осон оксидланса, икки атомли феноллар яна ҳам осон оксидланади: баъзи икки атомли феноллар, масалан, гидрохинон, осон оксидланиши туфайли фотографияда очилтиргич сифатида ишлатилади. Икки атомли фенолларнинг заҳарлилиги бир атомли фенолларникидан кам. Ҳар хил икки атомли феноллар темир III- хлорид билан характерли бўлган рангга бўялади ва шу билан бир-биридан фарқланади.

***Пирокатехин** — кристалл модда бўлиб, 105°С да суюқланади.* Ошловчи моддалар ва смолаларда сақланади. Катеха деб аталувчи смола қуруқ ҳайдалганда пирокатехин ажралиб чиқади. Пиро-

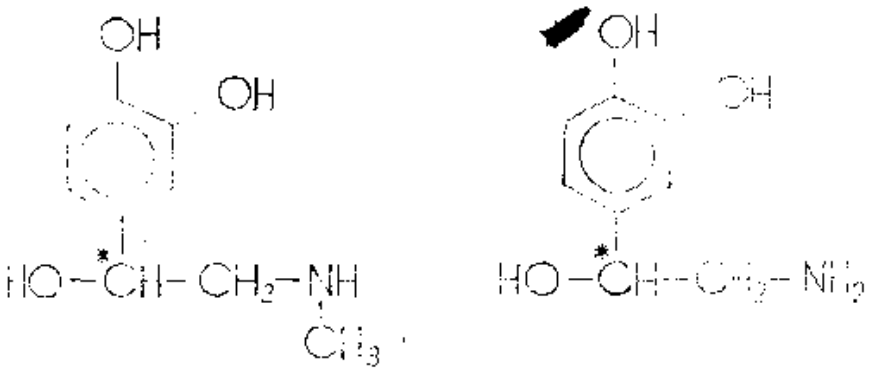
катехин сульфофенолни ишқор билан қотиштириб олинади. Пирокатехин жуда осон оксидланади. Чунончи, пирокатехин эритмасига совуқда кумуш нитратнинг аммиакли эритмаси таъсир эттирилса, соф ҳолдаги кумуш ажралиб чиқади.

Пирокатехинни бошқа икки атомли фенóллардан фарқ қиладиган характерли реакция — пирокатехиннинг қўрғошин фенолятини ҳосил бўлиш реакциясидир:



Бу бирикма сувда ёмон эригани учун пирокатехинни шу бирикма ҳолида бошқа икки атомли феноллардан ажратиб олиш мумкин. Пирокатехиннинг табиий ҳосилаларидан адреналин, норадреналин, эвгенол ва изоэвгенол диққатга сазовордир.

**Адреналин** ёки метиламиноэтанолпирокатехин буйрак усти безларида



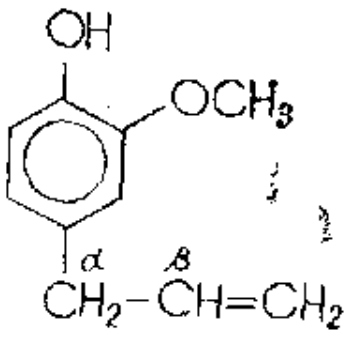
*Адреналин* *Норадреналин*

ҳосил бўлади ва қон томирларни торайтирадиган хоссага эга бўлган гормон ҳисобланади. У кўпинча қон тўхтатувчи восита сифатида қўлланади. Адреналин буйрак усти безларидан ёки синтетик йўл билан пирокатехиндан олинади. Адреналин — рангсиз, заҳарли кристалл модда. Табиий адреналин оптик активликка эга: $[\alpha]_D^{20} = -50{,}5°$

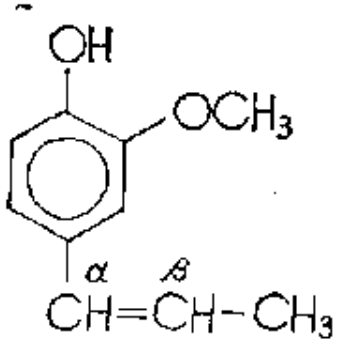
**Норадреналин** ёки аминоэтанолпирокатехин тузилиши жиҳатдан азотдаги метил группанинг йўқлиги билан адреналиндан фарқ қилади. Норадреналин артериал босимни адреналинга нисбатан ҳам оширади. Адреналин ва норадреналин катехоламинлар деб аталувчи моддаларнинг намояндалари ҳисобланиб, улар иштирокида симпатик нервларнинг учларига нерв импульслари ўтказилади. *Шунинг учун ҳам бу моддалар фақат қон босимига таъсир этмай, балки ҳаёт фаолиятининг бошқа кўп томонларига ҳам таъсир қилади.*

Катехоламинлардаги пирокатехин фрагментини сифат жиҳатдан аниқлаш учун уларга дастлаб $FeCl_3$ эритмаси қўшилади. Бунда ям-яшил рангли эритма ҳосил бўлади. Сўнгра бу эритмага аммиак қўшилса, у тўқ қизил рангга бўялади.

**Эвгенол** ёки 2-метокси-4-аллилфенол ўсимликларда кўп учрайди.



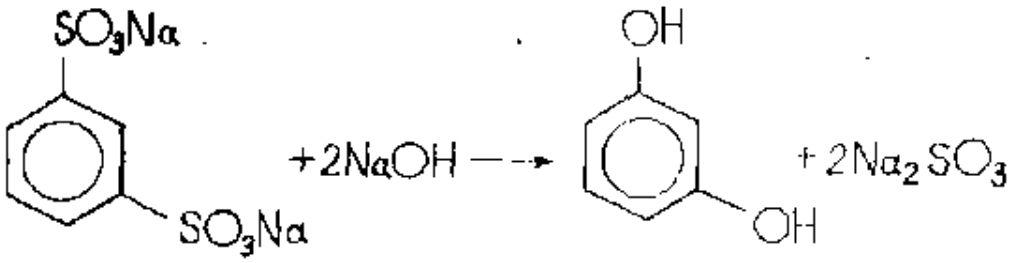

*эвгенол*




*изоэвгенол*

Айниқса у қалампирмунчоқ эфир мойи таркибида кўп учрайди. Ёқимли ҳидга эга бўлган рангсиз суюқлик. Ўювчи калийнинг спиртли эритмаси билан қиздирилганда изомерланиб изоэвгенолга ўтади. Изоэвгенол эвгенолдан ён занжирдаги қўш боғнинг жойлашиши билан фарқланади. Изоэвгенол саноатда ванилинни синтезлаш учун ишлатилади.

**Резорцин** — кристалл модда бўлиб, табиатда топилган эмас. У бензол-*м*-дисульфокислотани ишқор билан қуйидаги реакцияга киришиши натижасида ҳосил қилинади.




Ишқор иштирокида фенолят ҳолида ҳосил бўлган резорцинга кислота таъсир эттириб эркин резорцин ажратиб олинади.

Резорцин темир (*III*)-хлорид билан бинафша рангга бўялади. У анчагина осон оксидланса-да, пирокатехинга нисбатан оксидланишга барқарорроқ. Масалан, пирокатехин кумуш оксидини паст температурада қайтарган ҳолда, резорцин фақат қиздирилгандагина кумуш оксидининг аммиакли эритмасидан кумушни эркин металгача қайтаради. Резорциннинг заҳарлилиги пирокатехин ва гидрохинонга қараганда анчагина кам, шунинг учун у медицинада антисептик восита сифатида қўлланади. Резорцин органик бўёқлар ишлаб чиқаришда кўп миқдорда ишлатилади.

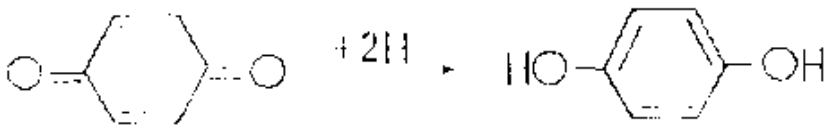
**Гидрохинон** — 170°С да суюқланадиган кристалл модда бўлиб, баъзи бир ўсимликларда, масалан, доривор ўсимлик Uvae ursi

таркибида арбутин глюкозиди ҳолида учрайди. Арбутин гидролиз қилинганда глюкоза ва гидрохинонга парчаланади:

$$C_6H_{11}O_5—O—C_6H_4—OH + HOH \rightarrow C_6H_{12}O_6 + HO—C_6H_4—OH$$

*арбутин* *глюкоза* *гидрохинон*

Техникада гидрохинон хинонни қайтариш ёки *п*-хлорфенолга 200°С да босим остида мис катализатори иштирокида ўювчи натрий эритмаси таъсир эттириш йўли билан олинади:

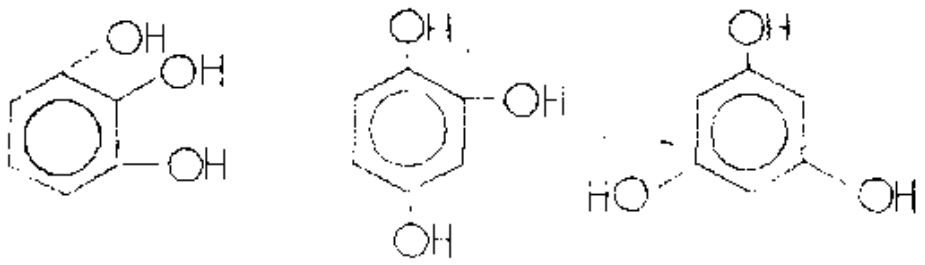


*Хинон* *Гидрохинон*

Гидрохинон бошқа ҳамма икки атомли фенолларга нисбатан жуда осон оксидланади, кумуш тузларини совуқда жуда тез қайтаради. Гидрохинон оксидланишга жуда мойил бўлгани учун фотографияда очилтиргич сифатида ишлатилади.

## УЧ АТОМЛИ ФЕНОЛЛАР

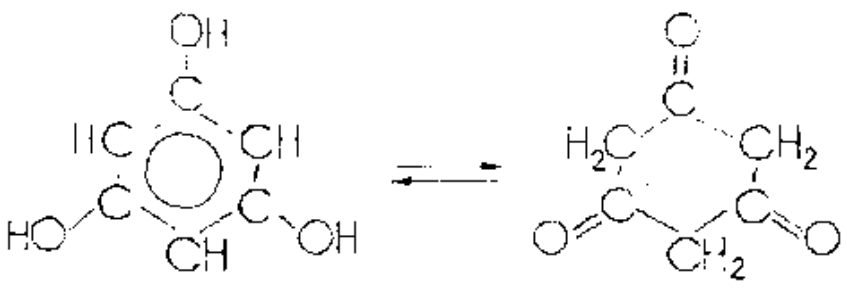
Бензол ҳосилалари бўлмиш уч атомли фенолларнинг гидроксиллари ёнма-ён, симметрик ва носимметрик жойлашган учта изомери мавжуд:



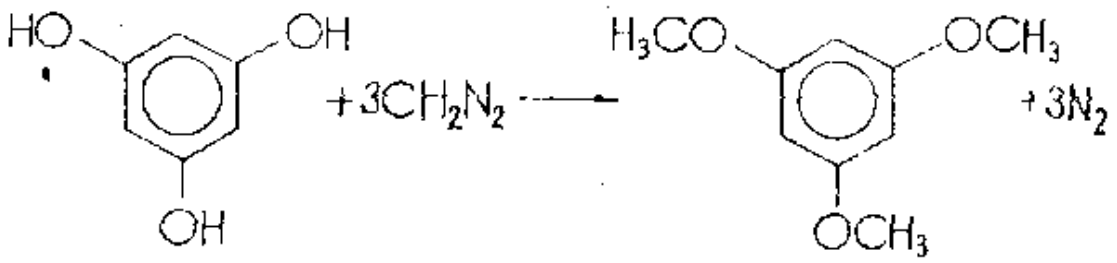
*Пирогаллол* *Оксигидрохинон* *Флороглюцин*

Гидроксиллари симметрик жойлашган уч атомли фенол — флороглюциннинг аҳамияти катта.

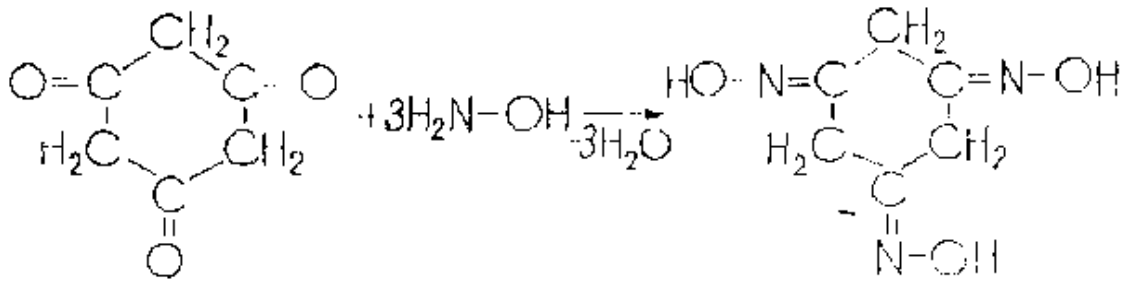
**Флороглюцин** — 218°С да суюқланадиган кристалл модда. Флороглюциннинг иккита таутомер шакли мавжуд; уларнинг бирида учта фенол гидроксиллари, иккинчисида эса учта кетон группалар бўлади:



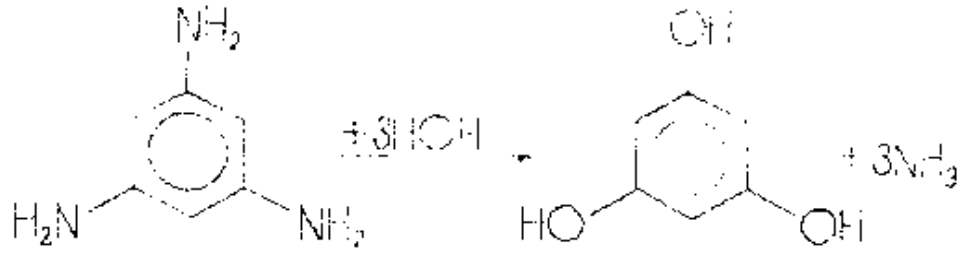
Фенол гидроксиллари сақлаган таутомер шаклнинг мавжудлиги $FeCl_3$ таъсир эттирилганда эритманинг тўқ бинафша рангга бўялиши ҳамда диазометан таъсирида флороглюцин метил эфирининг ҳосил бўлиши билан тасдиқланади:



Учта кетон группалар сақлаган таутомер шаклнинг мавжудлиги эса гидроксиламин таъсирида триоксимнинг ҳосил бўлиши билан исботланади:



Табиий шароитда флороглюцин ўсимликларда бирмунча мураккаб тузилган бирикмалар, чунончи, гликозидлар ҳолида учрайди. Баъзи табиий смолаларни ишқорлар иштирокида суюқлантириб флороглюцин ажратиб олиш мумкин. Флороглюцин синтетик йўл *билан олинади. Флороглюцин олишнинг энг қулай усули* — симметрик триаминобензолни кислоталар билан қиздиришдир:



Флороглюцин бирмунча осон оксидланади, бироқ пирогаллолга нисбатан оксидланишга барқарорроқ. У аналитик амалиётда, масалан, пентозаларни миқдорий анализ қилишда ишлатилади. Бунда пентозалар фурфуролга ўтказилади, фурфурол эса хлорид кислота эритмасида флороглюцин билан бўялган конденсатланиш маҳсулотини беради.

# VIII боб. ОДДИЙ ЭФИРЛАР

Оксибирикмалар молекуласидаги гидроксил группа водородини углеводород радикалига алмашинишидан ҳосил бўладиган моддалар оддий эфирлар дейилади. Уларнинг умумий формуласи R—O—R; Ar—O—R; Ar—O—Ar бўлиб, бу ерда R, Ar — углеводород радикаллари ҳисобланади. R—O—R формулага тўғри келадиган эфирлар *алифатик оддий эфирлар*, R—O—Ar формулага тўғри келадиган эфирлар ёғ-ароматик оддий эфирлар ва, ниҳоят, Ar—O—Ar формулага тўғри келадиганлари ароматик оддий эфирлар дейилади.

Оддий эфирларда иккита бир валентли углеводород радикали кислород атоми билан боғланган бўлади.

Иккита бир хил углеводород радикалини тутган оддий эфирлар симметрик, икки хил углеводород радикалини тутган оддий эфирлар эса аралаш оддий эфирлар дейилади.

**Номенклатура ва изомерияси.** Рационал номенклатурага кўра оддий эфирларнинг номлари углеводород радикаллари номига эфир сўзини қўшиш орқали ҳосил қилинади. Масалан, $CH_3—O—CH_3$ диметил эфир, $CH_3—O—CH_2—CH_3$ метилэтил эфир, $C_2H_5—O—C_2H_5$ диэтил эфир, $C_6H_5—O—C_6H_5$ дифенил эфир деб юритилади.

Халқаро ўринбосарли номенклатура бўйича аташда оддий эфирлар битта водород атоми алкокси (R—O—) группага алмашинган алифатик ёки ароматик углеводородлар ҳосиласи деб қаралади. Алкокси (RO—) группа деганимизда метокси группа $—OCH_3$, этокси группа $—OC_2H_5$, пропокси группа $—OC_3H_7$, фенокси группа $—OC_6H_5$ ва ҳоказолар тушунилади. Шундай қилиб, эфир $CH_3—O—CH_3$ метоксиметан, эфир $C_2H_5—O—C_2H_5$ этоксиэтан, эфир $CH_3—O—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—CH_3$ 2-метоксипропан, $C_6H_5—O—C_6H_5$ феноксибензол деб аталади.

Оддий эфирларда углерод занжирининг изомерияси учрайди.

## Олиниш усуллари

1. **Спиртлардан олиш.** Спиртларни сувни тортиб олувчи моддалар — концентрланган сульфат кислота ёки $Al_2O_3$ иштирокида қиздириш орқали оддий эфирлар олинади. Масалан, диэтил эфир олиш учун этил спирт аввало сульфат кислота билан 140°С гача қиздирилиб, сўнгра ортиқча спирт қўшилади. Бу реакция икки босқичда боради:

а) дастлаб этил спирт ва $H_2SO_4$ реакцияга киришиб этилсульфат кислота ҳосил бўлади:

$$C_2H_5OH+HOSO_3H \rightleftarrows H_2O+C_2H_5—O—SO_3H$$

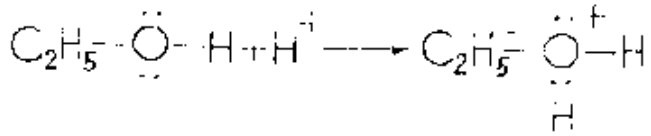
б) этилсульфат кислота ортиқча спирт билан реакцияга кири-

шиб, диэтил эфир ҳосил қилади ва сульфат кислота ажралиб чиқади:

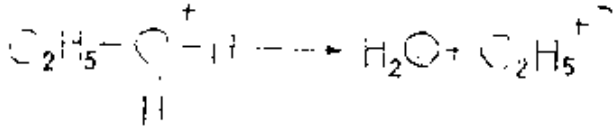
$$C_2H_5—OSO_3H+HO—C_2H_5 \rightleftharpoons C_2H_5—O—C_2H_5+H_2SO_4$$

Агар биринчи босқичдан сўнг ҳосил бўлган этилсульфат кислотага бошқа спирт қўшилса аралаш оддий эфир ҳосил бўлади (бу ҳақиқатан ҳам реакция икки босқичда боришини кўрсатади).

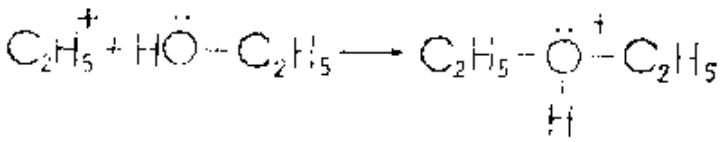
Спиртларни кислоталар таъсирида дегидратлаб оддий эфирлар олиш реакцияси нуклеофил ўрин олиш реакцияси бўлиб, унинг механизмини умумий тарзда қуйидагича ифодалаш мумкин. Аввало кислота протони таъсирида моноалмашинган оксоний ҳосиласи вужудга келади:



Кейин протонланган спирт сув молекуласини йўқотади ва этил карбокатиони ҳосил бўлади:



Карбокатион иккинчи молекула спирт билан реакцияга киришиб диалмашинган оксоний бирикмасини ҳосил қилади:



Ниҳоят, охирги маҳсулот протонни йўқотади ва оддий эфир ҳосил бўлади.

Саноатда оддий эфирлар спирт буғларини 250—300°C гача қиздирилган дегидратловчи катализатор ($Al_2O_3$) устидан ўтказиш орқали олинади, масалан:

$$C_2H_5OH+HOC_2H_5 \xrightarrow{Al_2O_3} H_2O+C_2H_5—O—C_2H_5$$

2. **Алкоголятларга галоидалкиллар таъсир эттириш орқали олиш (Вильямсон усули).**

$$C_2H_5ONa+J—CH_3 \rightarrow NaJ+C_2H_5—O—CH_3$$

$$C_2H_5ONa+J—C_6H_5 \rightarrow C_2H_5—O—C_6H_5+NaJ$$

Бу усул оддий эфирларни лабораторияда олиш усулидир. Бу реакция оддий эфирларнинг тузилишини кўрсатади, шунинг учун ҳам муҳим назарий аҳамиятга эга.

**3. Ацетиленга спирт таъсир эттириш йўли билан оддий алкилвинил эфирларни олиш (Фаворский реакцияси).** Бу реакция алкинларнинг химиявий хоссаларини ўрганишда баён қилинган эди.

**Физикавий хоссалари.** Оддий эфирларнинг биринчи икки вакили, яъни диметил ва метилэтил эфирлар оддий шароитда газ моддалар бўлиб, диэтил эфирдан бошлаб ўзига хос ҳидли, рангсиз суюқликлардир. Улар сувдан енгил бўлиб, унда ёмон, органик эритувчиларда яхши эрийди. Ўз навбатида оддий эфирлар кўпгина органик моддалар учун яхши эритувчи ҳисобланади.

**Химиявий хоссалари.** Оддий шароитда бу бирикмалар турғун бирикмалардир. Уй температурасида натрий метали ҳам, ишқорлар ҳам, кўпчилик кислоталар ҳам оддий эфирларга таъсир этмайди. Фақат концентрланган сульфат ва йодид кислоталаргина бундан мустасно бўлиб, улар оддий эфирларни парчалай олади.

1. Концентрланган сульфат кислота оддий эфирлар буғини ютиб, уларни тегишли мураккаб эфир ва спиртга айлантиради, масалан:

$$C_2H_5—O—C_2H_5+HOSO_3H\rightarrow C_2H_5—OH+C_2H_5—OSO_3H$$

*этил спирт* *этилсульфат кислота*

2. Концентрланган йодид кислота ҳатто совуқда ҳам оддий эфирларни парчалайди. Реакция натижасида спирт ва алкил йодид ҳосил бўлади:

$$C_2H_5—O—C_2H_5+HJ\rightarrow C_2H_5—OH+C_2H_5J$$

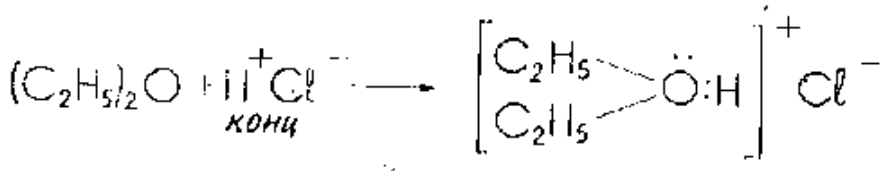
Агар оддий эфирлар билан концентрланган йодид кислота орасидаги реакция қиздириш билан олиб борилса, икки молекула алкил галогенид ҳосил бўлади:

$$C_2H_5—O—C_2H_5+2HJ\rightarrow 2C_2H_5J+H_2O$$

3. Оддий эфирларни натрий метали билан қиздирилса эфир *молекуласи парчаланади (Шоригин П. П. реакцияси).* Реакция натижасида натрий алкоголят ва натрий органик бирикма ҳосил бўлади:

$$R—O—R+2Na\rightarrow R—ONa+R—Na$$

4. Оксоний бирикмаларнинг ҳосил бўлиши. Оддий эфирлар кучли протонли кислоталарни бириктириб олиб *тузсимон бирикмалар* — алмашинган оксоний тузларни ҳосил қилади:



*Диэтилоксоний хлорид*

Бу реакцияда водород протони ($H^+$) кислород атомининг эркин электронлари жуфтига бориб бирикади. Натижада, кислород билан водород ўртасида янги ковалент боғ ҳосил бўлади. Бу боғ ўзининг ҳосил бўлиши механизмига кўра координацион боғдир. Оксоний комплекс ioни билан хлор аниони ўртасидаги боғ эса электровалент боғдир.

Алмашинган оксоний тузлари тургун эмас, улар сув таъсирида дастлабки моддаларга тўлиқ парчаланади.

5. Оксидланиши. Гидролитик парчаланишга тургун бўлган оддий эфирлар оксидланиш хусусиятига эга. Оддий эфирларнинг оксидланиш маҳсулотларидан бири органик пероксид бирикмалардир. Органик пероксид бирикмалар водород пероксиднинг ҳосилалари деб қаралади. Агар водород пероксидда битта водород радикалга алмашинган бўлса (R—O—O—H), бундай бирикмалар **органик гидропероксидлар,** агар ҳар иккала водород радикалга алмашинган бўлса (R—O—O—R) **органик пероксидлар** дейилади. Кўпчилик органик пероксид бирикмалар — ёқимсиз ҳидли суюқликлардир. Улар турғун бирикмалар эмас, кўпчилиги портлаш хоссасига эга. Органик гидропероксидлар кучсиз кислоталик хоссага эга бўлиб, ўювчи ишқорлар билан R—O—O—Na типидаги тузсимон бирикмаларни ҳосил қилади.

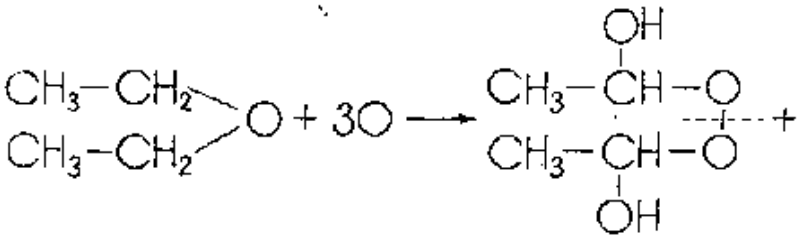
Органик моддалар кислород билан оксидланганда одатда оралиқ маҳсулот сифатида органик пероксидлар ҳосил бўлади.

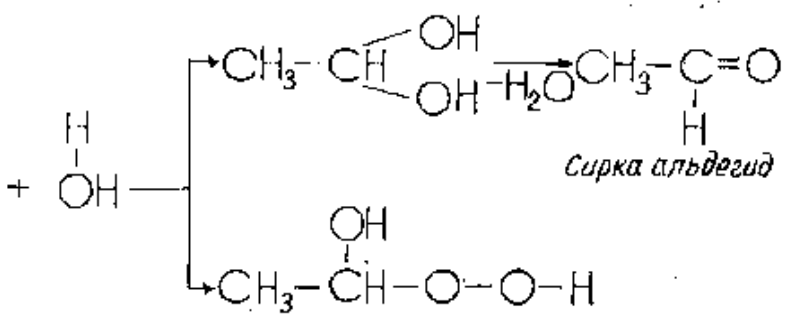
## Айрим намояндалари

**Диэтил эфир** — рангсиз, ҳаракатчан, ўзига хос ҳидли суюқлик. У сувда ёмон эрийди, 20°С да сувнинг 10 оғирлик қисмида эфирнинг 6,5 оғирлик қисми эрийди. Спирт билан исталган нисбатда аралашади. Эфир осон алангаланади, унинг буғи ҳаво билан портловчи аралашма ҳосил қилади.

Эфир техникада ёғ, смола, алкалоид ва бошқа муҳим органик моддалар учун эритувчи сифатида ишлатилади. Медицинада эфир наркоз сифатида ишлатилади. Унинг спирт билан аралашмаси Гофман томчилари (Spiritus aethereus ёки Liquor anodinus Hoffmani) номи билан оғриқни қолдирувчи восита сифатида ишлатилади. Медицинада қўлланиладиган 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 оксиэтил пероксид бўлиши аниқланган. Бир оз намлик таъ-

сирида оксиэтил пероксид парчаланиб, оксиэтил гидропероксид ва сирка альдегид ҳосил қилади. Бу жараённи қуйидагича ифодалаш мумкин:

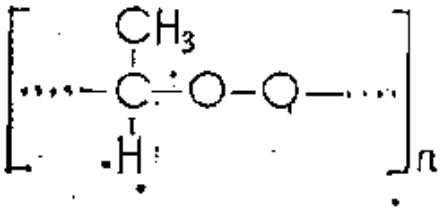




*Сирка альдегид*

*Оксиэтил гидропероксид*

Оксиэтил гидропероксид полимерланиб осон портловчи модда — этилиден пероксид ҳосил қилади:



**Парчаланиш маҳсулотларини аниқлаш.** Эфирнинг пероксид бирикмаларини аниқлаш учун унга калий йодид эритмаси қўшиб чайқатилади. Бунда пероксидлар йодид ионини нейтрал йодга оксидлайди, натижада рангсиз калий йодид эритмаси сариқ ранг тусини олади:

$$(C_2H_5O)_2O_2+2KJ+H_2O\rightarrow(C_2H_5O)_2O+2KOH+J_2$$

Фуксинсульфит кислотанинг қизариши бўйича эса сирка альдегиди аниқланади (альдегидларга сифат реакция).

**Анизол** $C_6H_5—O—CH_3$ **ва фенетол** $C_6H_5—O—C_2H_5$ фенолнинг оддий эфирлари бўлиб, юқори температурада қайнайдиган ёқимли ҳидли суюқликлардир. Улар парфюмерия саноатида ишлатилади.

## ТИОСПИРТЛАР ВА ТИОЭФИРЛАР

Тиоспиртлар ва тиоэфирларни водород сульфид (HSH) нинг ҳосилалари деб қараш мумкин. Водород сульфид молекуласидаги

битта водород атоми органик радикалга алмашинганда тиоспиртлар ҳосил бўлса, ҳар иккала водород атомлари радикалларга алмашинганда тиоэфирлар ҳосил бўлади. Масалан:

| H—S—H | R—S—H | R—S—R |
|---|---|---|
| *водород сульфид* | *тиоспирт* | *тиоэфир* |

Тиоспиртлар яна меркаптанлар ёки тиоллар деб ҳам аталади. Водород сульфид қолдиғи — SH тиол группа деб юритилади.

**Номенклатураси.** Тиоспиртларни рационал номенклатура бўйича номлашда эса тегишли тўйинган углеводород номига меркаптан сўзи қўшилади. Халқаро ўринбосарли номенклатура бўйича номлашда эса тегишли тўйинган углеводород номига тиол қўшимчасини қўшиб айтилади ва углерод занжиридаги тиол группанинг ҳолати кўрсатилади. Масалан:

$CH_3—SH$ *метилмеркаптан (РН)*, *метантиол (ХЎН)* $C_2H_5—SH$ *этилмеркаптан (РН)*, *этантиол (ХЎН)*

$CH_3—\underset{\underset{SH}{|}}{CH}—CH_3$ *изопропилмеркаптан (РН)*, *2-пропантиол (ХЎН)*

Тиоспиртларнинг изомерияси спиртларнинг изомериясига ўхшаш.

## Олиниш усуллари

Тиоспиртлар турли усуллар билан олинади. Қуйида уларнинг баъзи олиниш усуллари билан танишиб чиқамиз.

1. Тўйинган углеводородларнинг галогенли ҳосилаларига калий ёки натрий гидросульфид таъсир эттирилганда тиоспиртлар ҳосил бўлади:

$$R—J+KSH\rightarrow R—SH+KJ$$

Бу усул тиоспиртлар олишнинг умумий усули ҳисобланади.

2. Спиртларга юқори температура (400°С) да катализатор ($Al_2O_3$) иштирокида водород сульфид таъсир эттирилганда тиоспиртлар олинади:

$$R—OH+H_2S\rightarrow R—SH+H_2O$$

3. Алкилсульфокислоталар ёки уларнинг хлорангидридларини қайтариш билан ҳам тиоспиртлар олинади:

$$R—SO_2OH+6H\rightarrow R—SH+3H_2O$$

**Физикавий хоссалари.** Тиоспиртлар газсимон, суюқ ва қаттиқ ҳолда бўлиб, улар жуда қўланса ҳидлидир. Тиоспиртларнинг қайнаш температуралари тегишли спиртларникидан анча паст. Тиоспиртлар сувда ёмон, органик эритувчиларда яхши эрийди. Бунинг сабаби тиоспиртларнинг молекулалараро водород богланиш ҳосил қилишга мойиллигининг камлигидадир.

**Химиявий хоссалари.** 1. **Меркаптидларнинг ҳосил бўлиши.** Тиоспиртларнинг кислотали хоссалари спиртларга нисбатан юқори бўлиб, кучсиз кислоталарга яқинлашади. Шу боисдан тиоспиртлар фақат ишқорий металлар билан эмас, балки ишқорлар билан ҳам реакцияга киришиб меркаптидлар ёки тиолятлар деб аталадиган тузсимон бирикмалар ҳосил қилади, масалан:

$$R—SH+NaOH\rightarrow R—SNa+H_2O$$

Тиоспиртлар оғир металлар оксидлари билан, жумладан, симоб оксид билан реакцияга киришиб эримайдиган меркаптидлар ҳосил қилади:

$$2R—SH+HgO\rightarrow \begin{matrix} R—S \\ \diagdown \\ \quad Hg \\ \diagup \\ R—S \end{matrix} +H_2O$$

*симоб маркаптид*

2. Ишқорий металл меркаптиди алкилланса тиоэфирлар ҳосил бўлади (тиоэфирларнинг олиниш усулларига қаранг).

3. Меркантанларга карбон кислоталар ёки уларнинг хлорангидридлари таъсир эттирилса, карбон кислота тиоэфирлари ҳосил бўлади:

$$R—SH+HO—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—R'\rightarrow R—S—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—R'+H_2O$$

$$R—SH+Cl—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—R'\rightarrow R—S—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—R'+HCl$$

Охирги вақтда бундай бирикмаларнинг баъзи бирлари биологик актив моддалар эканлиги аниқланди (масалан, коэнзим А).

4. **Тиоспиртларнинг оксидланиши.** Тиоспиртлар спиртларга нисбатан анча осон оксидланади. Улар турли оксидловчилар таъсирида турлича оксидланади ва бунда ҳар хил бирикмалар ҳосил бўлади. Масалан, *тиоспиртлар кучсиз оксидловчилар, ҳатто ҳаводаги кислород таъсирида ҳам оксидланади ва бунда диалкилсульфидлар ҳосил бўлади:*

$$\begin{matrix} R—S—H \\ \\ R—S—H \end{matrix} + O\rightarrow H_2O + \begin{matrix} R—S \\ | \\ R—S \end{matrix}$$

*диалкилдисульфид*

Тиоспиртлар кучли оксидловчилар таъсирида сульфокислоталарга айланади:

$$R—SH+3O\rightarrow R—SO_2OH$$

**Қўлланилиши.** Тиоспиртларнинг баъзилари, масалан, метилмеркаптан чорвачиликда қўлланиладиган метионин олишда ишлатилади. Тиоспиртлар жуда қўланса ҳидли бўлганлиги сабабли, уларни концентрацияси ниҳоят кам бўлган тақдирда ҳам сезиш мумкин. Шунинг учун ҳам тиоспиртларнинг қуйи вакиллари, масалан, изоамилмеркаптан оз миқдорда деярли ҳидсиз бўлган табиий газга қўшилади. Натижада, газнинг ҳиди дарҳол сезилади ва шу билан баъзи кўнгилсиз ҳодисаларнинг олди олинади.

### Айрим намояндалари

**Метилмеркаптан** $CH_3—SH$ оддий шароитда газ, қайнаш температураси 6°С.

**Этилмеркаптан** $C_2H_5—SH$ суюқлиқ, 37°С да қайнайди, унинг 20°С даги зичлиги 0,839.

## ТИОЭФИРЛАР

Тиоэфирлар яна диалкилсульфидлар деб юритилади. Уларнинг умумий формуласи $R—S—R'$.

**Номенклатураси.** Тиоэфирларни рационал номенклатура бўйича аташ учун уларнинг молекуласидаги радикаллар номига *сульфид* сўзи қўшилади. Халқаро ўринбосарли номенклатура бўйича аташда эса биринчи радикалнинг номи *тио* сўзи орқали иккинчи радикалга тўғри келадиган тўйинган углеводород номига қўшиб ўқилади. Масалан:

| | |
|---|---|
| $CH_3—S—CH_3$ | *диметилсульфид (РН)*<br>*метилтиометан (ХЎН)* |
| $CH_3—CH_2—S—CH_2—CH_3$ | *диэтилсульфид (РН)*<br>*этилтиоэтан (ХЎН)* |
| $CH_3—CH_2—S—CH_2—CH_2—CH_3$ | *этилпропилсульфид (РН)*<br>*этилтиопропан (ХЎН)* |

Тиоэфирлар ҳам тиоспиртларга ўхшаш усуллар билан олинади.

1. Меркаптидлар билан галогенли ҳосилаларнинг ўзаро таъсири натижасида тиоэфирлар олинади:

$$R—S—Na+J—R\rightarrow R—S—R+NaJ$$

Бу тиоэфирлар олишнинг умумий усули бўлиб, у молекуласида бир хил ёки икки хил радикаллар бор тиоэфирлар олишга имкон беради.

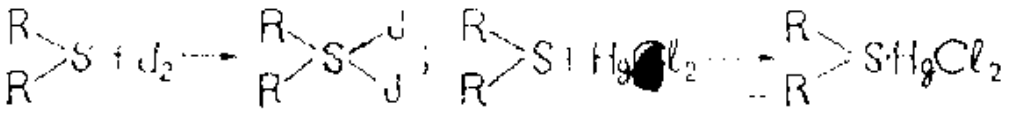
2. Галоидли алкилларга калий ёки натрий сульфид таъсир эттирилганда ҳам тиоэфирлар ҳосил бўлади:

$$2R—J + K_2S \rightarrow R—S—R + 2KJ$$

**Физикавий хоссалари.** Тиоэфирлар суюқ ёки қаттиқ моддалар бўлиб, сувда ёмон, органик эритувчиларда эса яхши эрийди. Кўпчилик тиоэфирлар тегишли оддий эфирларга нисбатан анча юқори температурада қайнайди. Масалан, диэтилэфир 35°С да, диэтилсульфид 92°С да қайнайди.

**Химиявий хоссалари.** Тиоэфирлар нейтрал моддалардир. Улар химиявий реакцияларга, асосан, бирикма таркибидаги олтингугурт валентлигининг ўзгариши ҳисобига киришади.

1. Тиоэфирларнинг галогенларни бириктириб олиши. Тиоэфирлар осонлик билан галогенларни ва оғир металларнинг галогенли тузларини бириктириб олади:

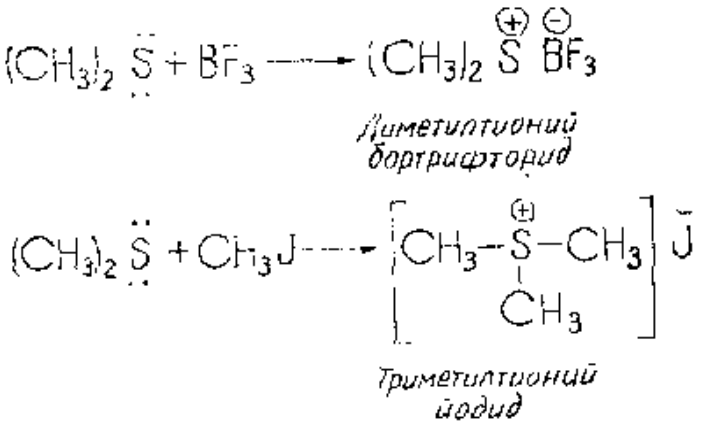


Ҳосил бўлган тузлар жуда барқарор бўлиб, улар ҳатто ўювчи ишқорлар таъсирида ҳам парчаланмайди.

2. Тиоэфирларнинг оксидланиши. Тиоэфирлар осон оксидланади. Бунда таъсир қилаётган оксидловчининг кучига боғлиқ ҳолда сульфоксидлар $R_2SO$ ёки сульфонлар $R_2SO_2$ ҳосил бўлади.

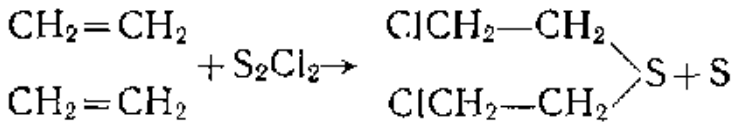
Сульфоксидлар ва сульфонлар рангсиз, ҳидсиз кристалл моддалардир.

3. Тиоэфирлар олтингугурт атомидаги умумлашмаган электронлар жуфти ҳисобига водородсиз кислоталар, галоидли алкиллар билан осон реакцияга киришиб тионий (сульфоний) тузларини ҳосил қилади:




Бу реакцияларда тиоэфирларнинг нуклеофил хоссалари намоён бўлади.

**Иприт** (β, β′-дихлордиэтилсульфид) тиоэфирлар синфига киради. У турли хил усуллар билан синтез қилинади. Шу усуллардан бирида этиленга олтингугурт хлорид таъсир эттирилади. Масалан:



*иприт*

Тоза иприт 217°С да қайнайдиган, 13°С да суюқланадиган рангсиз, саримсоқ ҳидли заҳарли модда. Техник иприт қўнғир суюқлик, ҳиди горчица ҳидини эслатади.

β, β′- дихлордиэтилсульфидни биринчи марта биринчи жаҳон урушида немислар Бельгиядаги Ипр шаҳри яқинида бўлган жангда заҳарловчи модда сифатида ишлатган ва шу сабабли номи иприт деб аталган.

## IX боб. ОКСОБИРИКМАЛАР. АЛЬДЕГИДЛАР ВА КЕТОНЛАР

Молекуласи таркибида оксо- ёки карбонил группа (—C(=O)—) бўладиган моддалар оксобирикмалар дейилади. Оксобирикмалар альдегид ва кетонларга бўлинади.

Молекуладаги карбонил группанинг бир боғи водород атоми билан, иккинчи боғи эса бирор радикал билан бириккан моддалар альдегидлар дейилади (чумоли альдегид бундан мустасно) ва улар қуйидаги формула орқали ифодаланади: R—C(=O)—H. Бир валентли радикал —C(=O)—H альдегид группа дейилади.

Иккита углеводород радикали билан боғланган карбонил группа сақловчи моддаларга кетонлар дейилади ва улар қуйидаги формула билан ифодаланади: R—C(=O)—R. Икки валентли радикал —C(=O)—, юқорида айтганимиздек, карбонил группа, кето- группа ёки оксо- группа дейилади.

Углеводород радикалларининг характерига қараб оксобирикмалар тўйинган ва тўйинмаган ҳамда очиқ занжирли, алициклик, ароматик ва гетероциклик альдегид ва кетонларга бўлинади. Бундан ташқари, альдегид ва кетонлар битта карбонил группа ёки кўп карбонил группа сақлаган бўлиши мумкин. Биз дастлаб тўйинган очиқ занжирли альдегид ва кетонлар билан, сўнгра эса ароматик альдегид ва кетонлар билан танишиб чиқамиз.

## АЛИФАТИК ТЎЙИНГАН АЛЬДЕГИД ВА КЕТОНЛАР

Бу бирикмалар умумий $C_nH_{2n}O$ формулага эга бўлиб, тўйинган альдегидларнинг таркиби $C_nH_{2n+1}-C\overset{//}{\underset{H}{\backslash}}$, кетонларнинг таркиби эса $C_nH_{2n+1}-\overset{\overset{//}{O}}{C}-C_nH_{2n+1}$ формула билан ифодаланади. Улар ҳам ўзаро бир ёки бир неча метилен группа билан фарқ қиладиган моддаларнинг гомологик қаторини ҳосил қилади (15, 16-жадваллар).

***Альдегид ва кетонларнинг номенклатураси ва изомерияси.*** «Альдегид» деган ном бу типдаги бирикмалар олишнинг умумий усулидан келиб чиқади: альдегидни дегидрогенланган спирт, яъни водороди тортиб олинган спирт маҳсулоти деб қараш мумкин. Иккита латинча «Alcohol dehydrogenatus» (дегидрогенланган спирт) сўзларининг қисқартмасидан **альдегид** сўзи келиб чиққан.

Кўпинча альдегидлар тривиаль номенклатура бўйича аталади. Бу номенклатурага асосан альдегидлар улар оксидланганда ҳосил бўладиган кислоталар номи билан аталади. Масалан, альдегидларнинг биринчи вакили $H-\overset{\overset{//}{O}}{\underset{|}{\underset{H}{C}}}$ **чумоли альдегиди** (ёки формальдегид) деб юритилади. Чунки у оксидланганда чумоли кислота (Acidum formicum) га айланади. Кейинги гомолог сирка альдегид (ёки ацетальдегид) деб аталади, чунки у оксидланганда сирка кислота (Acidum aceticum) га айланади ва ҳоказо.

Халқаро ўринбосарли номенклатурага кўра альдегидларнинг номлари тегишли тўйинган углеводородлар номига **-аль** қўшимчасини қўшиш билан ҳосил қилинади. Масалан, чумоли альдегид ***метаналь***, сирка альдегид эса ***этаналь*** деб номланади. Мураккаб ҳолларда эса альдегид группа тутган узун занжир топилади ва номерланади. Сўнгра радикал тутган углероднинг ҳолати номер билан кўрсатилиб, радикал ҳамда узун занжир номланади.

$$\overset{3}{CH_3}-\overset{2}{\underset{|}{CH}}-\overset{1}{\underset{|}{C}}=O$$
$$CH_3 \quad H$$

Шунга кўра 2-метилпропаналь,

$$\overset{4}{CH_3}-\overset{3}{\underset{|}{CH}}-\overset{2}{CH_2}-\overset{1}{C}=O$$
$$CH_3 \qquad H$$

3-метилбутаналь деб ўқилади.

Рационал номенклатурага кўра мураккаброқ тузилган альдегидлар сирка альдегиднинг метил группасидаги водород атомлари углеводород радикалларига алмашинишидан ҳосил бўл-

ган бирикмалар деб қаралади. Масалан, $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{C}}=O$ диме-

тилсирка алдегид, $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{C}}=O$ изопропилсирка альде-

гид деб аталади.

Альдегидларнинг изомерияси углеводород радикалининг изомериясига боғлиқ: $CH_3-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{C}}=O$ ва $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{C}}=O$

*мой альдегид* *изомой альдегид*

Кетонларни радикал-функционал номенклатурага кўра номлашда карбонил группа билан боғланган углеводород радикаллари номига «кетон» сўзи қўшилади. Масалан, энг оддий кетон $CH_3-\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}-CH_3$ диметилкетон деб, $CH_3-\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}-C_2H_5$ эса метилэтилке-

тон деб аталади ва ҳоказо.

Халқаро ўринбосарли номенклатурага кўра кетонлар номи тегишли углеводородлар номига -он қўшимчасини қўшиш билан ҳосил қилинади ва карбонил группанинг занжирдаги ҳолати рақам билан кўрсатилади. Углерод занжирини номерлаш карбонил группага яқин томондан бошланади. Масалан, $CH_3-\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}-CH_3$ про-

панон, $\overset{1}{CH_3}-\overset{2}{\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}}-\overset{3}{CH_2}-\overset{4}{CH_3}$ 2- бутанон, $\overset{1}{CH_3}-\overset{2}{\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}}-\overset{3}{\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}}-\overset{4}{CH_3}$ 3- метил-

2- бутанон деб юритилади. Кетонлар изомерияси занжирдаги карбонил группа ҳолатига, шунингдек радикаллар изомериясига боғлиқ.

## Олиниш усуллари

**1. Спиртлардан олиниши.** Альдегид ва кетонлар спиртларни оксидлаш ёки дегидрогенлаш йўли билан олинади. Бирламчи спиртлар оксидланганда альдегидлар, иккиламчи спиртлар оксидланганда эса кетонлар ҳосил бўлишини спиртларнинг химиявий хоссаларини ўрганишда кўриб ўтган эдик.

Спиртларни оксидлаш реакциялари газ ва суюқ фазаларда олиб борилади. Спиртларни суюқ фазада оксидлаш учун $K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$, $CrO_3$, $MnO_2$ ва бошқа оксидловчилар ишлатилади. Газ фазада оксидлаш учун спирт буғларининг ҳаво билан аралашмаси

юқори температурада (300—600°С) металл катализаторлар (Cu, Zn) устидан ўтказилади. Саноатда формальдегид олиш шунга асосланган. Юқори температурада мис ҳаво кислороди билан бирикиб, мис (II)-оксид ҳосил қилади:

$$2Cu + O_2 \rightarrow 2CuO$$

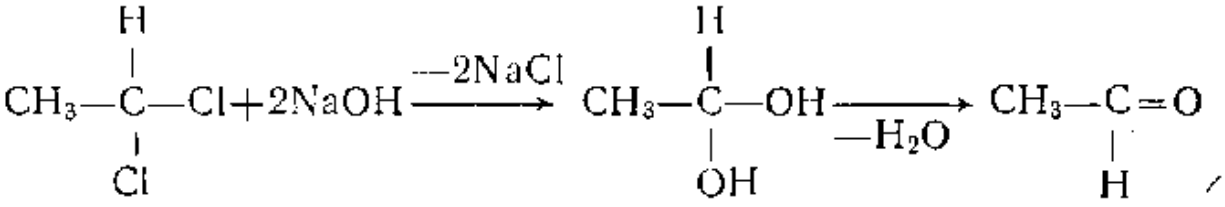
Мис (II)-оксид метанолни оксидлаб формальдегидга айлантиради:

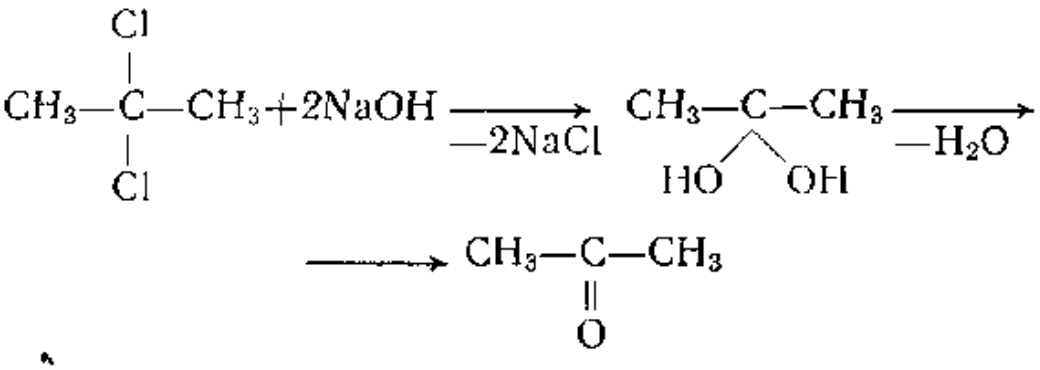
$$CH_3OH + CuO \rightarrow HCHO + Cu + H_2O$$

Бу реакция узлуксиз равишда давом этади, чунки реакцияда ажралиб чиққан мис метали ҳаво кислороди билан қайта-қайта оксидланиб, метанолнинг янги қисмларини оксидлай беради.

Спиртларни каталитик дегидрогенлаш йўли билан ҳам альдегид ва кетонларга айлантириш мумкин.

2. **Дигалогенли ҳосилалардан олиш.** Агар галоген атомлари геминаль жойлашган дигалогенли ҳосилалар ишқорнинг сувли эритмаси билан қайнатилса альдегид ва кетонлар ҳосил бўлади:

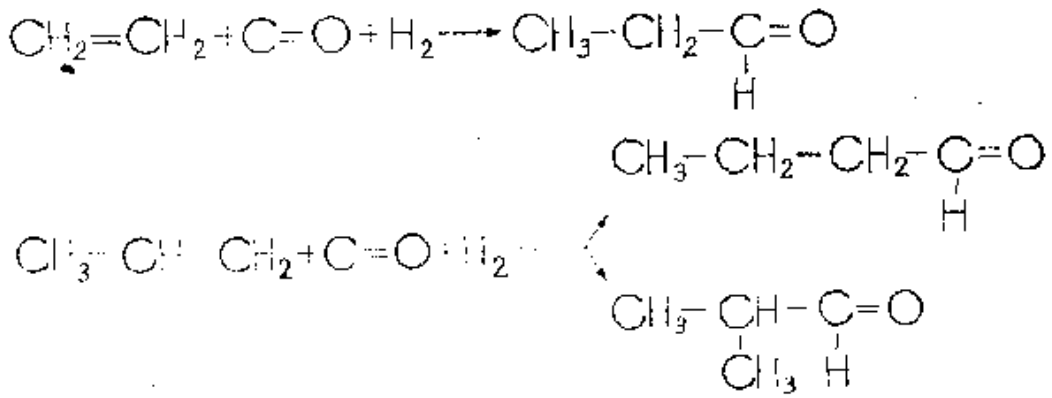




Бу реакцияларда оралиқ маҳсулотлари сифатида ҳар иккала гидроксил ҳам битта углерод атомида жойлашган икки атомли спиртлар ҳосил бўлади. Маълумки бундай бирикмалар турғун эмас, улар сув ҳамда альдегид ёки кетонга парчаланиб кетади.

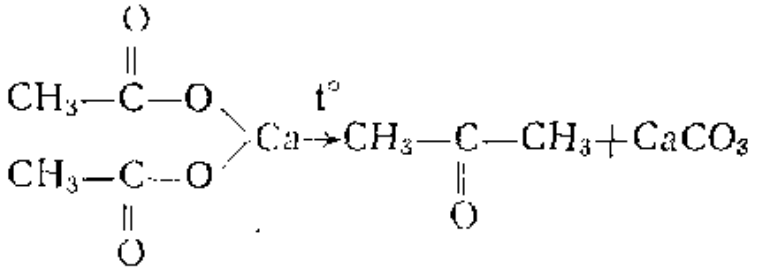
3. **Альдегид ва кетонларни Кучеров реакцияси орқали олишни илгари кўриб ўтган эдик.**

4. Ҳозирги вақтда альдегид ва кетонларни саноатда **алкенларни гидроформиллаш реакцияси** (оксосинтез) билан олинмоқда. Реакция 100—200°С ва 150—200 атм. босим остида кобальт ёки никель катализаторлар иштирокида олиб борилади.



5. **Альдегид ва кетонлар озонидлар орқали алкенлардан олинади** (130-бетга қаранг).

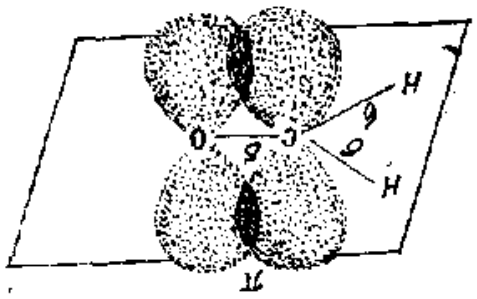
6. **Карбон кислоталарнинг кальцийли ёки барийли тузларини қуруқ ҳайдаш усули билан кетонлар ҳосил қилинади.** Масалан, кальций ацетат қуруқ ҳайдалганда ацетон ҳосил бўлади:



**Карбонил группанинг тузилиши.** Альдегид ва кетонларнинг химиявий хоссалари асосан уларнинг молекулаларидаги карбонил группанинг хусусиятлари билан белгиланади. Бу бирикмаларнинг хоссаларини яхши тушуниш учун дастлаб карбонил группанинг электрон тузилишини кўриб чиқамиз. Альдегид ва кетонларда карбонил группанинг углерод атоми учта бошқа атом билан σ-боғлар орқали боғланган ва бу учта σ-боғни ҳосил қилиш учун углерод атоми битта *s*- ва иккита *p*-электрон сарфлаган. Кислород, карбонил группанинг углероди ва бу углерод билан бевосита боғланган иккита атом, шунингдек улар ўртасидаги σ-боғлар бир горизонталь текисликда жойлашган. Углероднинг сарф бўлмаган *p*-электронининг булути кислород атомининг иккита жуфтлашмаган электронларидан бирининг булути билан горизонтал текисликнинг устига ва пастига қараб перпендикуляр йўналган ҳолда қопланади ва π-боғ ҳосил бўлади. (45-расм).

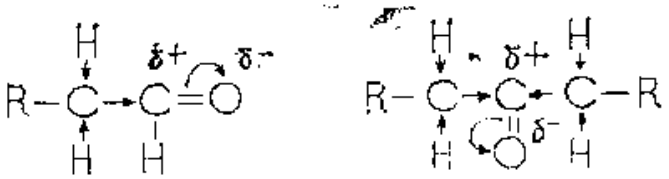
Шундай қилиб, карбонил группадаги қўш боғ битта σ-боғ ва битта π-боғдан иборат бўлиб, π-боғнинг электрон булути σ-боғ электрон булути текислигига перпендикуляр текисликка жойлашган. Карбонил группадаги қўш боғ олефинлардаги қўш боғдан тубдан фарқ қилади. Кислород кучли электроманфий элемент бўлгани учун карбонилдаги қўш боғ кучли қутбланган $\overset{\delta+}{}\!\!>C=O\overset{\delta-}{}$. Альдегид ва кетонларда кучли қутбланган қўш боғнинг мавжудлиги уларнинг реакцион қобилияти юқори бўлишини белгилайди.

C=O боғ спиртлардаги ва оддий эфирлардаги C—O боғга нисбатан кучли қутбланган**дир, чунки карбонил гуруппанинг диполь** моменти 2,7D атрофида бўлган ҳолда, спиртларда бу қиймат 1,3D га, оддий эфирларда эса 1,2D га тенг.

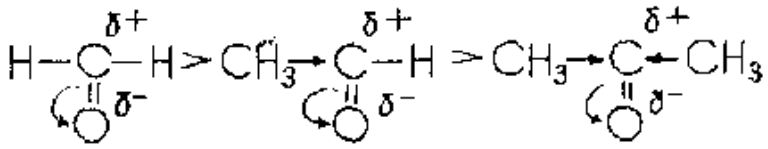


*45-расм.* Карбонил группанинг тузилиши.

Альдегид ва кетонлардаги карбонил группанинг қутбланганлиги молекуладаги қўшни углерод-углерод ва углерод-водород боғларига ҳам таъсир қилади. Электрон булутнинг қўшни углерод атомларидан *карбонил группага силжиши натижасида* C—H *боғлар* (айниқса $\alpha$- ҳолатдаги) заифлашган ва $\alpha$- ҳолатдаги водород атомлари маълум даражада қўзғалувчан бўлиб қолади (CH- кислоталик).



Ўз навбатида радикаллар ҳам —C— боғининг қутбланишига
‖
O
таъсир кўрсатади. Формальдегидда —C— боғнинг қутбланганлик
‖
O
даражаси энг катта қийматга эга бўлиб, кетонларда эса —C— нинг
‖
O
активлиги нисбатан камдир. Карбонил группа билан боғланган радикаллар мусбат индуктив эффектга (+I) эга бўлгани учун кетонлар молекуласида карбонил углероднинг мусбат заряди иккита радикалнинг +I- эффекти ҳисобига қисман нейтралланади, шунинг учун ҳам кетонлардаги карбонил группанинг қутбланиш даражаси альдегидлардаги карбонил группанинг қутбланиш даражасидан кичик, яъни реакцион қабилияти нисбатан кам.



**Альдегид ва кетонларнинг физикавий хоссалари.** Альдегидларнинг энг оддий намояндаси формальдегид оддий шароитда ўткир ҳидли газ, сувда яхши эрийди, унинг сувдаги 40% ли эритмаси формалин деб аталади. Гомологик қаторнинг ўртасида жойлашган альдегидлар суюқликлар, юқори молекулали альдегидлар, масалан, пальмитин альдегид қаттиқ моддадир (15-жадвал).

Қуйи молекулали альдегидлар сув билан исталган нисбатда аралашса, кейингилари сувда ёмон эрийди. Альдегидлар спирт ва эфирда яхши эрийди.

15-жадвал

**Баъзи бир альдегидларнинг физикавий хоссалари**

| Номи | Формуласи | Суюқланиш температураси, °С | Қайнаш температураси, °С | Зичлиги г/см³ | Нур синдириш кўрсаткичи $n_D^{20}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Чумоли альдегиди (формальдегид) | HCHO | —92 | —21 | 0,815 | — |
| Сирка альдегид (ацетальдегид) | $CH_3—CHO$ | —120 | +20,2 | 0,780 | 1,3316 |
| Пропион альдегид | $CH_3—CH_2—CHO$ | —81 | +48,8 | 0,807 | 1,3636 |
| Мой альдегид | $CH_3—CH_2—CH_2—CHO$ | —99 | +75,7 | 0,817 | 1,3843 |
| Изомой альдегид | $CH_3—CH(CH_3)—CHO$ | — | +64 | 0,794 | 1,3730 |
| *н*-Валериан альдегид | $C_4H_9—CHO$ | —92 | +103,4 | 0,819 | — |
| Изовалериан альдегид | $CH_3—CH(CH_3)—CH_2—CHO$ | — | +92 | 0,785 | 1,3902 |
| Гептил альдегид | $C_6H_{13}—CHO$ | —42 | +155 | 0,817 | 1,4125 |
| Пальмитин альдегид | $C_{15}H_{31}—CHO$ | +34 | +201 (29 мм симоб устуни) | — | — |
| Стеарин альдегид | $C_{17}H_{35}—CHO$ | +38 | +212 (22 мм симоб устуни) | — | — |

Кетонлар гомологик қаторининг биринчи вакили ўзига хос ҳидли суюқлик бўлиб, сувда яхши эрийди. Ўрта гомологлари ўзига хос хушбўй ҳидли суюқликлар, юқори молекуляр кетонлар эса қаттиқ бирикмалардир (16- жадвал).

16- ж а д в а л

**Баъзи бир кетонларнинг физикавий хоссалари**

| Номи | Формуласи | Суюқланиш температураси, °С | Қайнаш температураси, °С | Зичлиги г/см³ | Нур синдириш кўрсаткичи $n_D^{20}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| ацетон (диметилкетон) | $CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3$ | —93,9 | 56,1 | 0,797 | 1,3602 |
| метилэтилкетон | $CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_2-CH_3$ | —85,9 | 79,6 | 0,805 | 1,3788 |
| метилпропилкетон | $CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_2-CH_2-CH_3$ | —83,5 | 100,9 | 0,809 | 1,3902 |
| диэтилкетон | $CH_3-CH_2-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_2-CH_3$ | —42 | 101,8 | 0,8138 | 1,3922 |
| метилизопропилкетон | $CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{CH_3}{\|}}{CH}-CH_3$ | — | 93,5 | 0,8050 | 1,3879 (16°С да) |
| дипропилкетон | $C_3H_7-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-C_3H_7$ | —32,6 | 144,2 | 0,818 | 1,4069 |
| диизопропилкетон | $CH_3-\underset{\underset{H_3C}{\|}}{CH}-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{CH_3}{\|}}{CH}-CH_3$ | — | 125,5 | 0,811 | 1,4001 |
| пальмитон | $C_{15}H_{31}-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-C_{15}H_{31}$ | +82,2 | — | 0,800 (суюқланиш температурасида) | — |
| стеарон | $C_{17}H_{35}-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-C_{17}H_{35}$ | +88,4 | — | 0,798 (суюқланиш температурасида) | |

Альдегид ва кетонларнинг молекуляр оғирлиги ортиши билан қайнаш температуралари кўтарилади, нисбий зичлигининг қиймати ортади. Нормал альдегид ва кетонларнинг қайнаш температураси тармоқланган занжирли альдегид ва кетонларникига қараганда юқори бўлади. Масалан, мой альдегид 75°С да, изомой альдегид

эса 64°С да қайнайди; диэтилкетон 101,8°С да қайнаса, метилизопропилкетон 93,5°С да қайнайди.

Альдегид ва кетонларнинг қайнаш температураси молекулалараро водород боғланишларни ҳосил қилиш қобилиятига эга бўлган тегишли спиртлар ва карбон кислоталарнинг қайнаш температураларидан анча паст. Масалан, *н*-мой альдегид 75°С да, метилэтилкетон 80°С да қайнагани ҳолда н-бутил спирт 118°С да, пропион кислота 141°С да қайнайди.

**Альдегид ва кетонларнинг химиявий хоссалари.** Альдегид ва кетонлар реакцияга киришиш қобилияти кучли бўлган органик моддалардир. Альдегид ва кетонлар реакциясини ўрганишни осонлаштириш мақсадида уларни қуйидагича бўлиб ўрганамиз:

I. Альдегид ва кетонларнинг оксидланиш реакциялари.

II. Карбонил группанинг ҳисобига борадиган реакциялар:

А. Бирикиш реакциялари;

Б. Бирикиш — ажралиш реакциялари.

III. Радикалдаги $\alpha$-водород атомларнинг ҳаракатчанлигига асосланган реакциялар.

## I. Альдегид ва кетонларнинг оксидланиш реакциялари

Альдегид группанинг водород атоми карбонил группа билан бевосита қўшни туради ва жуда осон оксидланади. Ҳатто кучсиз оксидловчилар ҳисобланган баъзи бир оғир металл оксидлари ва гидроксидлари ҳам альдегидларни осон оксидлайди. Натижада эркин ҳолдаги металлар ёки уларнинг энг кичик валентли оксиди ажралиб чиқади.

1. Кумуш оксид билан оксидлаш («кумуш кўзгу» реакцияси). Кумуш оксиднинг аммиакдаги эритмасига альдегид қўшиб қиздирилганда кумуш қайтарилиб, реакция олиб борилган пробирка деворларига ўтиради ва кўзгу ҳосил қилади. Пробирка деворлари етарли даражада тоза бўлмаган ҳолда эса кумуш метали оч кулранг чўкма ҳолида ажралади. Бунда альдегид кислотагача оксидланади:

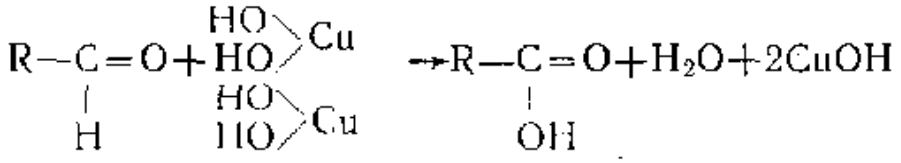
$$R-\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{C}}=O+2[Ag(NH_3)_2]OH\rightarrow R-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}=O+2Ag+NH_4OH+3NH_3$$

Кумуш оксиднинг аммиакдаги эритмасини ҳосил қилиш учун кумуш нитрат эритмасига новшадил спиртдан дастлаб ҳосил бўладиган кумуш оксид чўкмаси эриб кетгунча томчилатиб қўшилади:

$$AgNO_3+3NH_3+H_2O\rightarrow[Ag(NH_3)_2]OH+NH_4NO_3$$

2. Мис гидроксид билан оксидлаш. Реакцияни ўтказиш учун олдин мис купороси эритмасига ўювчи натрий эритмасини қўшиш

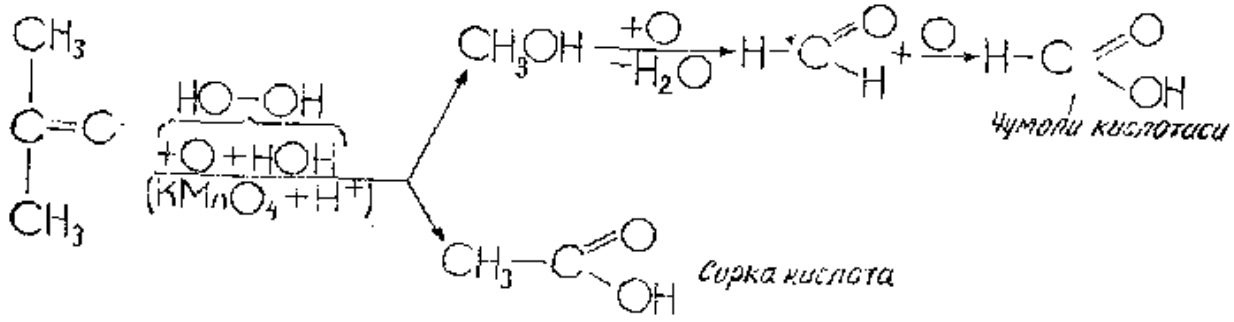
йўли билан мис (II)-гидроксид ҳосил қилинади. Аралашмага альдегид эритмаси қўшиб қиздирилганда альдегид карбон кислотагача оксидланади, мис (II)-гидроксид эса мис (I)-гидроксидгача қайтарилади. Аралашма қиздирилганда сариқ рангли мис (I)-гидроксид қизил рангли мис (I)-оксидга айланади:



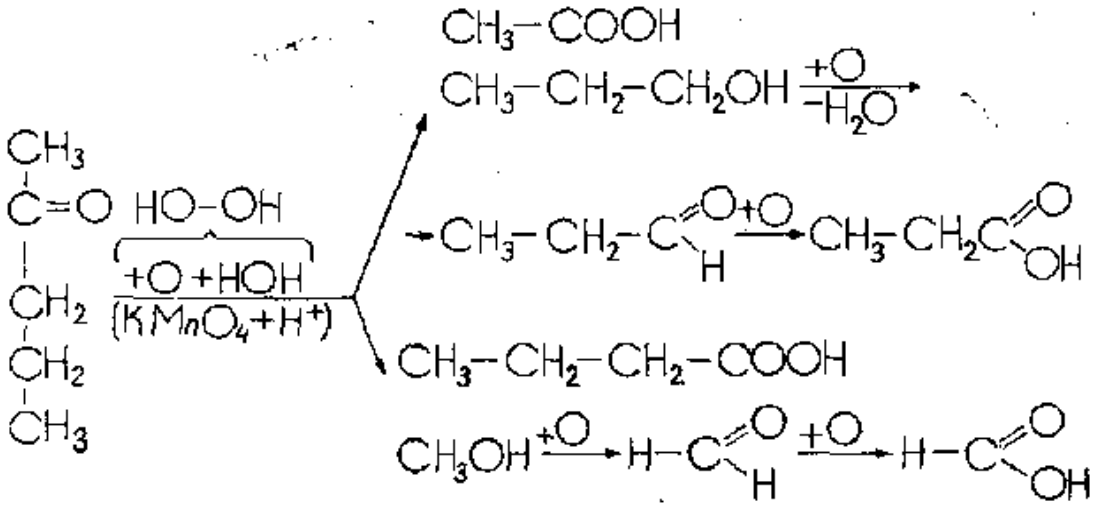
$$2CuOH \rightarrow Cu_2O + H_2O$$

Юқоридаги оксидланиш реакциялари альдегидларга хос бўлган сифат реакцияларидир.

Кетонлар кучсиз оксидловчилар билан оксидланмайди. Улар «кумуш кўзгу» реакциясини бермайди, мис (II)-гидроксиди ва фелинг суюқлиғи билан оксидланмайди. Бироқ, калий перманганат ёки хромли аралашма 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:



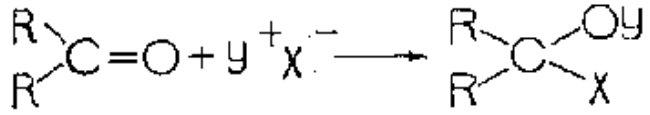

Ҳар хил радикаллар сақлаган кетонлар кучли оксидловчилар билан оксидланганда назарий жиҳатдан боғ карбонил группанинг у ёки бу томонидан узилиши мумкин. Масалан:



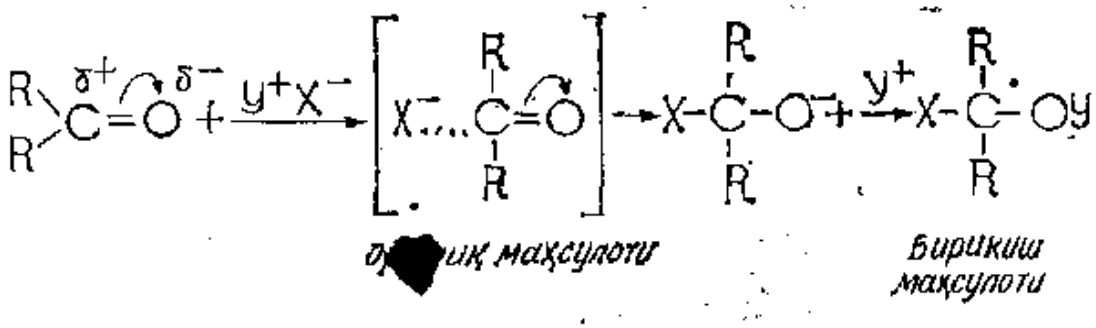
Е. А. Попов ҳар хил радикаллар сақлаган кетонларнинг оксидланишини ўрганиб, оксидланиш маълум қоида бўйича боришини аниқлади. Химияда бу Попов қоидаси деб аталади. Попов қоидасига биноан аралашган кетонлар оксидланганда карбонил группаси, асосан, углерод атомларининг сони кам бўлган томонда қолади.

## II. Карбонил группа ҳисобига борадиган реакциялар

**А. Бириктириб олиш реакциялари.** Қутбланиш натижасида карбонил группанинг углерод атоми электрофил хоссага эга бўлиб, манфий зарядга ёки эркин электронлар жуфтига эга бўлган нуклеофил реагентлар билан бирика оладиган бўлиб қолади. Манфий зарядланган карбонил группа кислороди эса нуклеофил марказ бўлиб, электрофил реагентларнинг хужуми шу атомга қаратилади. Шу сабабли карбонил группали бирикмалар (альдегид ва кетонлар) бириктириш реакциясига киришаётган вақтда бошқа моддаларнинг манфий қутбланган қисми карбонил группа углеродига, мусбат қутбланган қисми эса кислород атомига бирикади. Буни умумий ҳолда қуйидагича тасвирлаш мумкин:



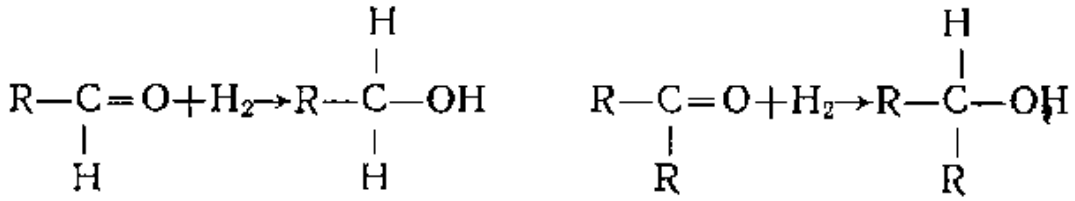
Нуклеофил бирикиш реакциясининг биринчи босқичида нуклеофил заррача (анион, қутбланган боғли ёки эркин электронлар жуфти сақлаган бирикма) карбонил углеродига хужум қилиб унга бирикади ва қўш боғ узилади. Реакциянинг иккинчи босқичида протон ёки хужум қилаётган реагентнинг катионли қисми карбонил кислородидаги манфий зарядни нейтраллайди ва реакциянинг охирги маҳсулоти ҳосил бўлади:



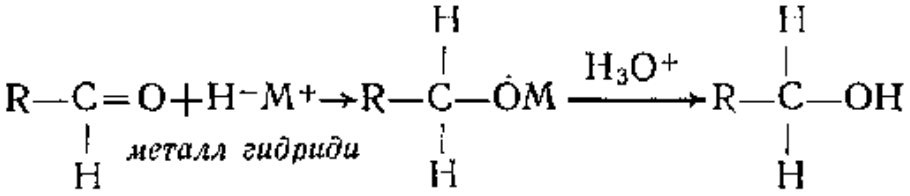

Демак, альдегид ва кетонларнинг нуклеофил бириктириб олиш реакциялари карбонил группага олдин нуклеофил заррачанинг бирикиши, сўнгра эса электрофил заррачанинг бирикиши билан боради. Қуйида баъзи бирикмаларнинг бирикиши билан танишиб чиқамиз.

1. Альдегид ва кетонларга водород бириктирилганда (гидро-

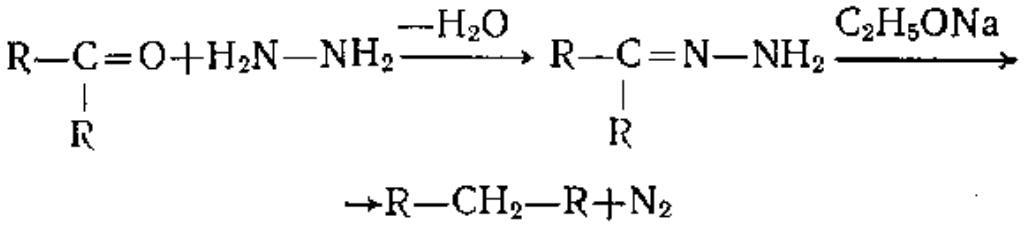
генланганда) карбонил группанинг қўш боғи узилади ва бирламчи ёки иккиламчи спиртлар ҳосил бўлади:



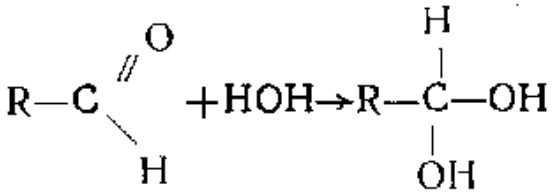
Бу реакцияни амалга ошириш учун альдегид ва кетонлар никель, кобальт, платина иштирокида каталитик гидрогенланади ёки уларга шу онда ажралиб чиқаётган водород таъсир эттирилади. Шунингдек, альдегид ва кетонларни $LiAlH_4$, LiH, NaH, $KBH_4$ каби металл гидридлари ёки комплекс гидридлари билан ҳам қайтариш мумкин. Бунда гидрид-ионнинг нуклеофил хужуми карбонил углеродига йўналиб, бирикиш маҳсулоти ҳосил бўлади. Сўнгра бу маҳсулот гидролизланиб бирламчи ёки иккиламчи спирт ҳосил қилинади:




Альдегид ва кетонлар Кижнер-Вольф-Клеменсен реакцияси бўйича қайтарилганда тегишли углеводородлар ҳосил бўлади. Бунинг учун оксобирикма ёки унинг гидразони гидразин ва натрий этилат билан қиздирилади:



2. Сувнинг бирикиши альдегид гидратлари ҳосил бўлишига олиб келади:

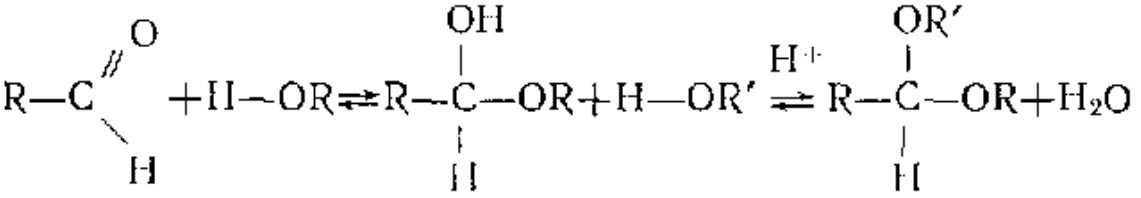


Аввал айтиб ўтилганидек, иккита гидроксил группаси битта углерод атомида жойлашган бирикмалар беқарор бўлади, улар бир молекула сув ажратиб альдегидларга айланади. Қўл ҳолларда альдегид гидратлари фақат сувли эритмадагина мавжуд бўлиб,

уларнинг мавжудлиги физикавий усуллар билан исбот қилинади.

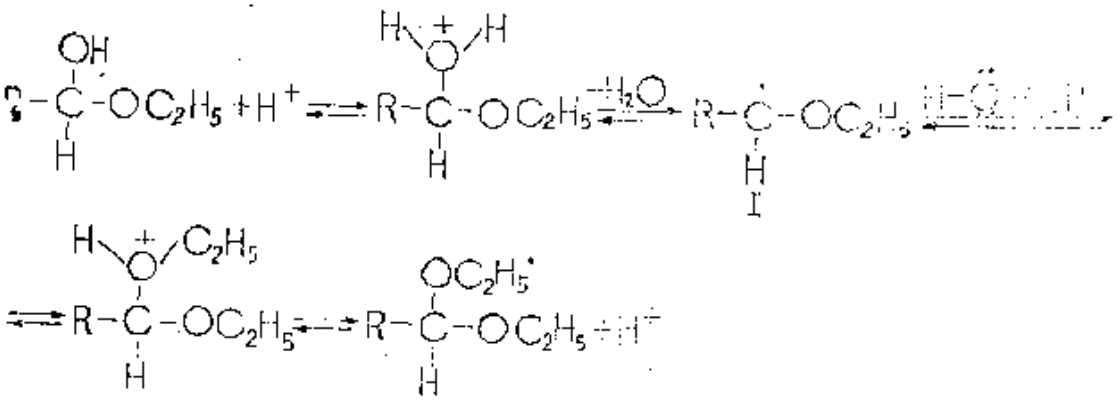
Кетонлар амалда сувни бириктириб олмайди.

3. Альдегидларга спиртларнинг бирикиши натижасида полуацеталлар ҳосил бўлади. Минерал кислоталар иштирокида полуацеталлар спиртлар билан реакцияга киришиб ацеталларни ҳосил қилади:



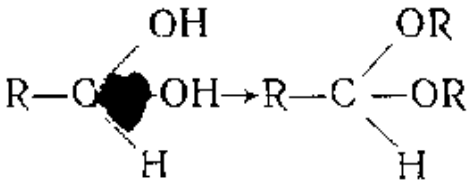
*полуацетал* *ацетал*

Полуацеталларнинг ацеталларга ўтишида кислотали катализнинг роли реакция механизмининг қуйида келтирилган схемасида яққол кўринади. Бу схемада қўшни кислород атомининг *p*-электронлар жуфти ҳисобига стабиллашган ($OC_2H_5$ группанинг +M-эффекти) карбкатионнинг (I) ҳосил бўлиши марказий ўринни эгаллайди:



Бу реакциялар қайтар реакциялардир, шунинг учун ҳам ацеталлар ва полуацеталлар кислотали муҳитда сув билан осон гидролизланади, бироқ ишқорлар билан гидролизланмайди.

Ацеталларни альдегидлар гидрат шаклининг ҳосиласи — тўлиқ *оддий эфири деб қараш мумкин:*



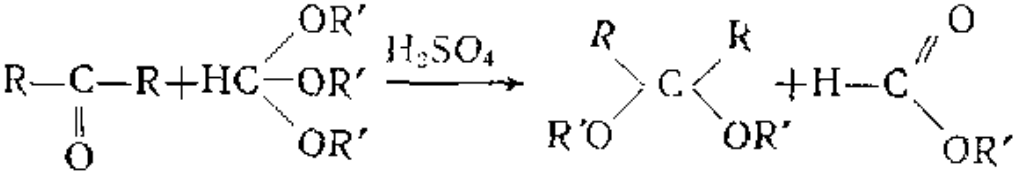
Ацеталлар сувда ёмон эрийдиган, ҳушбўй ҳидли суюқликлардир.

Кетонларнинг реакцияга киришиш қобилияти альдегидларга нисбатан кучсиз бўлганлигидан, уларга спиртларнинг бирикиши жуда қийин боради. Ҳосил бўлган моддалар кеталлар деб юритилади:



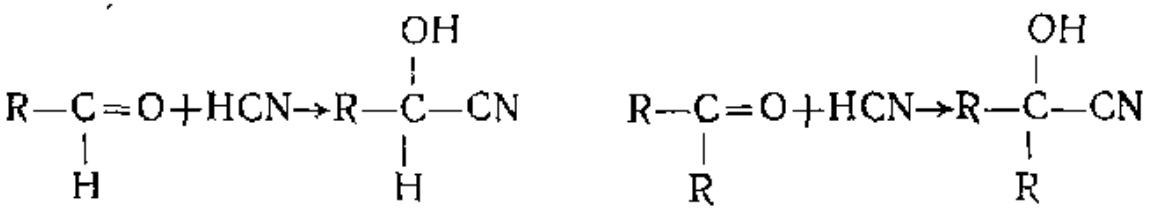
*кеталь* *ацеталь*

Кеталлар, ацеталлардан фарқли равишда, кетонларга спиртларни бевосита таъсир эттирилганда ҳосил бўлмайди, балки улар билвосита ҳосил қилинади. Кеталлар кўпинча кетонларга чумоли кислотасининг ортоэфирини концентрланган сульфат кислота иштирокида таъсир эттириш йўли билан олинади:



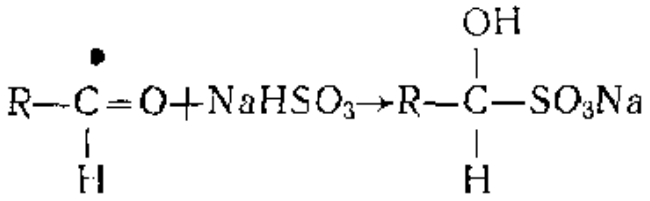
*Улар ацеталлар сингари ишқорий ва нейтрал муҳитларда барқарор моддалардир, суюлтирилган минерал кислоталар таъсирида осон гидролизланиб, дастлабки кетон ва спиртларни ҳосил қилади.*

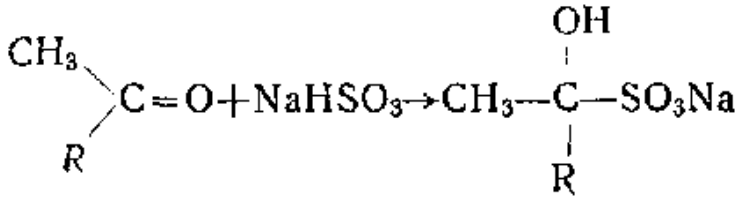
4. Цианид кислотанинг бирикиши катализатор (KCN) иштирокида боради, натижада оксинитриллар ёки циангидринлар ҳосил бўлади:



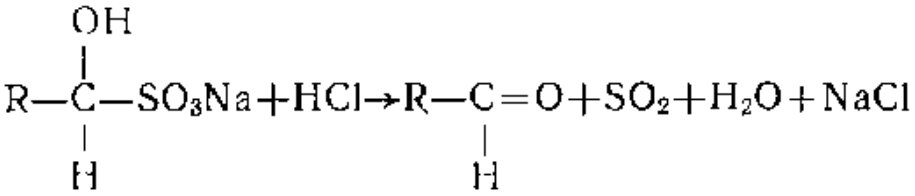
Оксинитриллардан оксикислоталар ва аминокислоталар синтез қилиш мумкин.

5. Натрий гидросульфитнинг бирикиши. Натрий гидросульфитнинг альдегид ва метилкетонларга бирикиши натижасида кристалл модда — биосульфитли бирикма чўкмага тушади:





Альдегид ва метилкетонларнинг гидросульфитли бирикмаси суюлтирилган кислоталар ва ишқорлар таъсирида осон парчаланади, натижада дастлабки альдегид ва кетон соф ҳолда ажралиб чиқади:

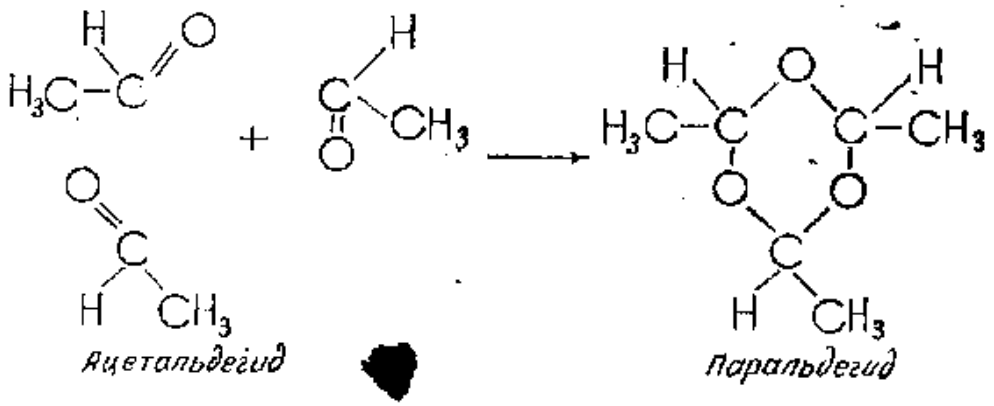


Бу реакция катта амалий аҳамиятга эга, чунки у альдегид ва кетонларни ажратиб олиш ва тозалаш имконини беради.

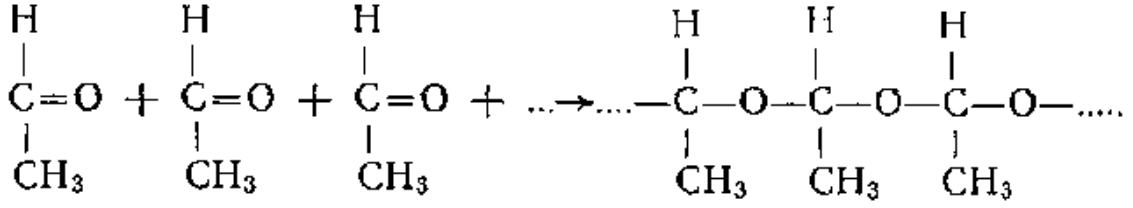
6. Фуксинсульфит кислотанинг альдегидларга бирикиши. Фуксинсульфит кислотани альдегид эритмасига қўшилса, аралашма қизил ёки қизғиш-бинафша рангга бўялади. Кетонлар фуксинсульфит кислотасини бириктириб олмайди.

7. Альдегид ва кетонларга металлорганик бирикмаларнинг бирикиши натижасида бирламчи, иккиламчи ва учламчи спиртларнинг ҳосил бўлишини спиртларни олиш усуллари билан танишганимизда кўриб ўтган эдик.

8. Альдегидларнинг полимерланиши. Карбонил группадаги қўш боғнинг узилиши ҳисобига альдегидлар полимерланиш ва конденсатланиш реакцияларига киришади. Альдегидларнинг полимерланиши минерал кислоталар таъсирида каталитик тезлашади. Бу реакция натижасида уч молекула альдегиддан циклик полимер ҳосил бўлади. Масалан:




Бошқа ҳолларда эса полимерланиш натижасида ҳар хил узунликдаги очиқ занжирли бирикмалар ҳосил бўлади:



Полимерланиш реакцияси қайтар реакция ҳисобланади:

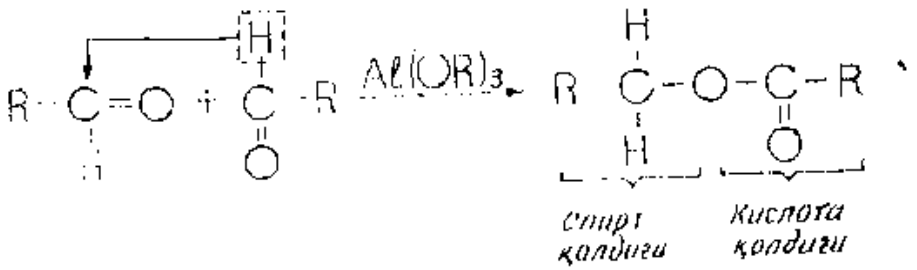
$$n\mathrm{HCHO} \rightleftharpoons (\mathrm{HCHO})_n$$

*формальдегид* — *параформ*

*Одатда альдегидлар полимери қиздирилганда дастлабки молекулаларга парчаланади.*

Кетонлар полимерланиш реакцияларига киришмайди.

9. Мураккаб эфир конденсатланиш реакцияси (В. Е. Тишченко реакцияси). Баъзи бир металл (алюминий, титан) алкоголятларининг каталитик таъсирида сувсиз муҳитда икки молекула альдегид конденсатланиб мураккаб эфир молекуласини ҳосил қилади:




Реакция жараёнида икки молекула альдегиддан бири кислота қолдиғигача оксидланса, иккинчиси — спирт қолдиғигача қайтарилади.

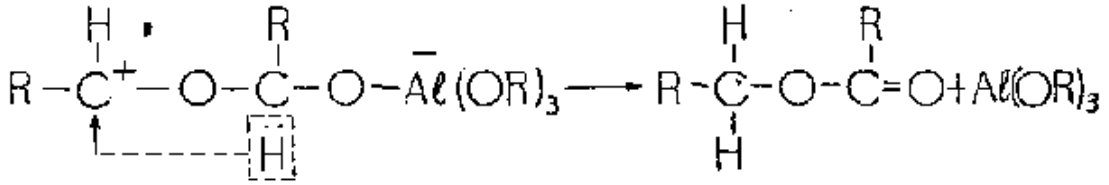
Бу реакциянинг механизми, чамаси қуйидагича тушунтирилади. Дастлаб карбонил группа қўш боғининг узилиши ҳисобига алюминий алкоголяти кислородга бирикади:

$$\mathrm{R{-}\underset{\displaystyle H}{\overset{\displaystyle |}{C}}{=}O + Al(OR)_3 \rightarrow R{-}\overset{+}{\underset{\displaystyle H}{\overset{\displaystyle |}{C}}}{-}O{-}\bar{A}l(OR)_3}$$

Кейин олинган бирикиш маҳсулоти альдегиднинг иккинчи молекуласи билан бирикади:

$$\mathrm{R{-}\underset{\displaystyle H}{\overset{\displaystyle |}{C}}{=}O + R{-}\overset{+}{\underset{\displaystyle H}{\overset{\displaystyle |}{C}}}{-}O{-}\bar{A}l(OR)_3 \rightarrow R{-}\overset{+}{\underset{\displaystyle H}{\overset{\displaystyle |}{C}}}{-}O{-}\underset{\displaystyle H}{\overset{\displaystyle R}{\overset{\displaystyle |}{\underset{\displaystyle |}{C}}}}{-}O{-}\bar{A}l(OR)_3}$$

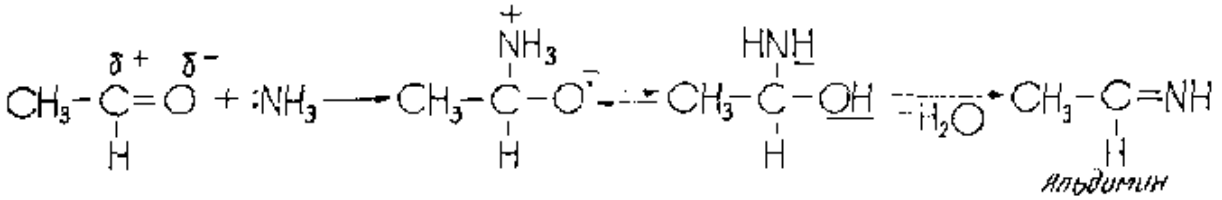
Ниҳоят, молекуланинг карбкатион қисми водородни гидрид-ион ($H^-$) ҳолида тортиб олади, алюминий алкоголяти қайтадан ажралиб чиқади ва мураккаб эфир ҳосил бўлади:



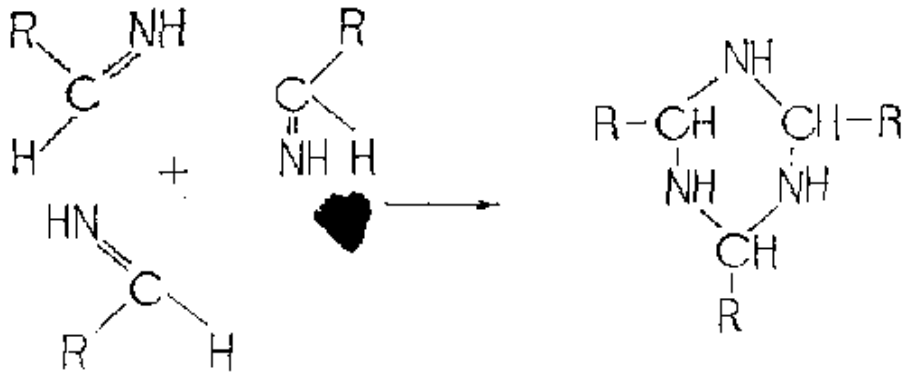
Мураккаб эфир конденсатланиш реакцияси баъзи мураккаб эфирларни (этилацетат) саноат миқёсида олишда қўлланилади.

**Б. Бирикиш-ажралиш реакциялари.** Бу тур реакцияларига мисол қилиб альдегид ва кетонларнинг аммиак, гидроксиламин, гидразин, фенилгидразин ва семикарбазидлар билан реакциясини келтириш мумкин. Бу реакцияларда дастлаб карбонил гуруҳнинг нисбатан мусбат зарядланган углерод атомига азот атоми ўзининг умумлашмаган эркин электронлар жуфти билан бирикади, сўнгра эса ҳосил бўлган бирикиш маҳсулотидан сув ажралиб чиқади. Натижада альдегид ва кетонларнинг кислород атоми аммиак, гидроксиламин, гидразин, фенилгидразин ва семикарбазид қолдиқларига алмашинади ва тегишли альдимин, кетимин, альдоксим, кетоксим, гидразон, фенилгидразон ва семикарбазонлар ҳосил бўлади. Қуйида биз шу реакцияларни кўриб чиқамиз.

1. Аммиакнинг альдегидга таъсири натижасида альдимин деб аталадиган бирикма ҳосил бўлади:



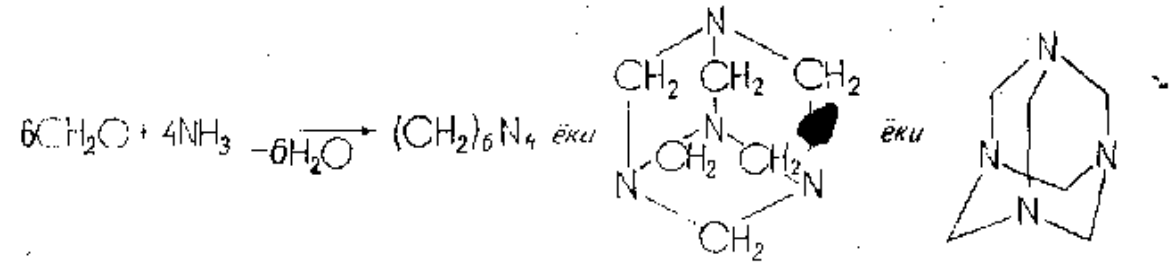

Ҳосил бўлган альдиминнинг уч молекуласи бирикиб, олти аъзоли ҳалқа — альдегид аммиак ҳосил бўлади:



Альдегид аммиаклар кристалл моддалар бўлиб, суюлтирилган минерал кислоталар таъсирида қайтадан дастлабки альдегидни ажратиб чиқарадилар.

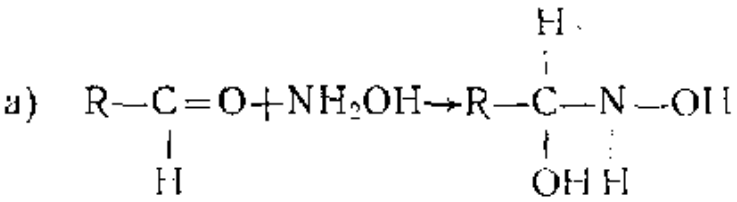
Чумоли альдегид аммиак билан альдегид аммиак ҳосил қил-

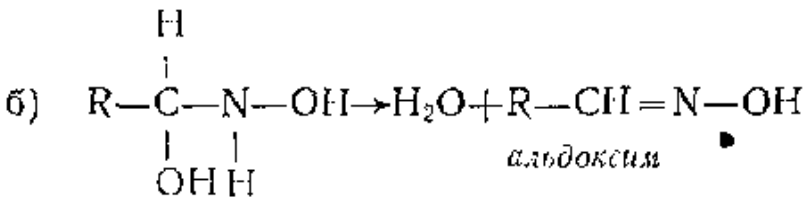
майди. У аммиак таъсирида гексаметилентетрамин (уротропин) га айланади. Гексаметилентетрамин биринчи марта А. М. Бутлеров томонидан синтезланган:



*Гексаметилентетрамин сийдик йўллари касалликларида дезинфекцияловчи* восита сифатида қўлланилади. Бу таъсир гексаметилентетраминнинг кислотали муҳитда қайтадан формальдегид ва аммиакка гидролизланишига ва ҳосил бўлган формальдегиднинг таъсирига асосланган.

2. Гидроксиламиннинг альдегидга таъсири. Альдегидларга гидроксиламин таъсир эттирилганда аввал гидроксиламин бирикади (а), сўнгра эса сув ажралиб чиқади (б). Натижада, альдоксимлар ҳосил бўлади:



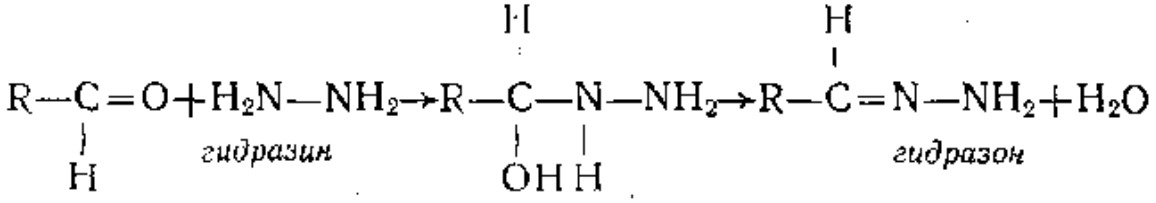


*альдоксим*

Кўпчилик альдоксимлар яхши кристалланувчи моддалар бўлганлиги *сабабли бу реакциядан фармацевтик анализда карбонил* группаси сақлаган доривор моддаларнинг миқдорини аниқлашда фойдаланилади.

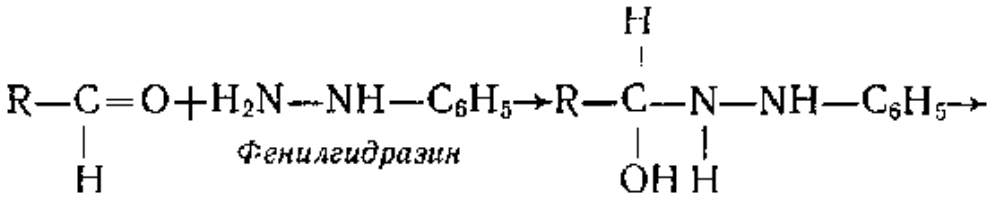
3. Гидразин ва гидразин ҳосилаларининг альдегидга таъсири.

а) альдегидга гидразин таъсир эттирилганда гидразон ҳосил *бўлади:*



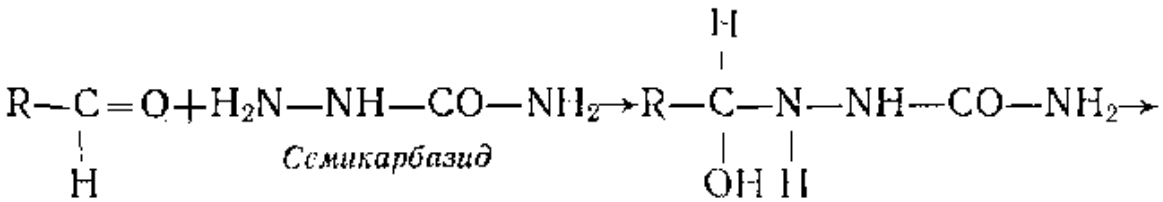
*гидразин* *гидразон*

б) альдегидга гидразин ҳосилалари, масалан фенилгидразин ва семикарбазид таъсир эттирилганда фенилгидразонлар ва семикарбазонлар ҳосил бўлади:




$$\rightarrow R-CH=N-NH-C_6H_5+H_2O$$

*Фенилгидразон*

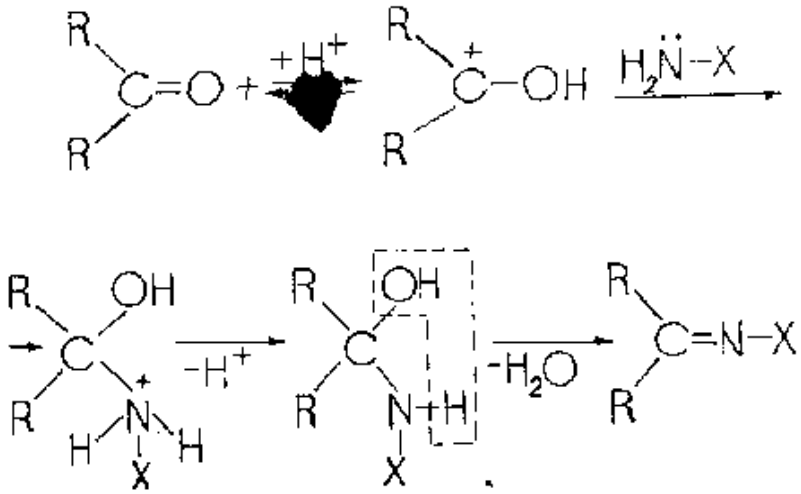



$$\rightarrow R-CH=N-NH-CO-NH_2+H_2O$$

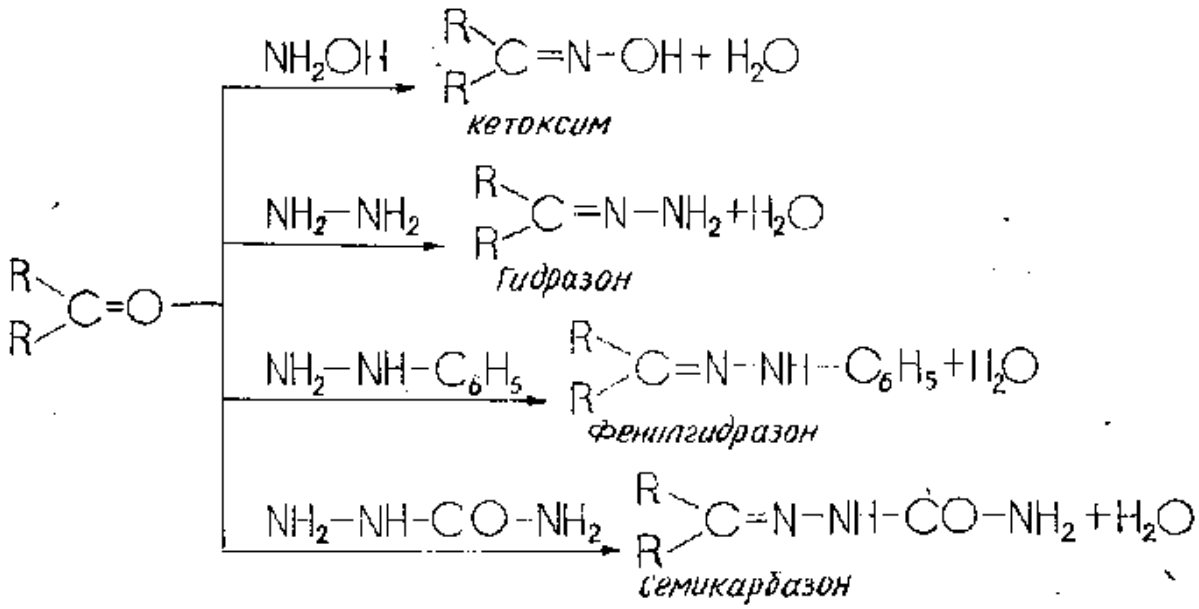
*Семикарбазон*

Гидразонлар, фенилгидразонлар ва семикарбазонлар деб аталувчи бу маҳсулотлар альдоксимлар сингари яхши кристалланади ва шу туфайли альдегидларни аниқлашда ҳамда соф ҳолда ажратиб олишда ишлатилади.

Кўпчилик ҳолларда оксобирикмаларнинг азот сақловчи асослар билан реакцияси учун кислотали катализ зарурдир. Бу реакцияларда карбонил группанинг кислородига кислота протони бирикади, натижада карбонил группа углеродидаги мусбат заряд кучаяди ва нуклеофил реагентлар $H_2NX$ (аммиак, гидроксиламин, гидразин, фенилгидразин, семикарбазид) нинг бу атомга бирикиши осонлашади:



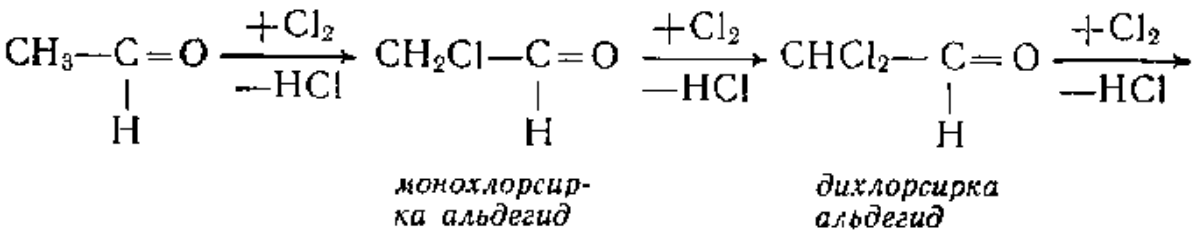
Альдегидлар учун кўрсатиб ўтилган бирикиш-ажралиш реакциялари кетонлар учун ҳам характерлидир. Кетонларга гидроксиламин, гидразин ва унинг ҳосилаларини таъсир эттирилганда реакция альдегидлардаги каби кечади ва тегишли кетоксим, гидразон, фенилгидразон ва семикарбазонлар ҳосил бўлади:




Кетонлар кетоксимлари, гидразонлари, фенилгидразонлари ва семикарбазонлари альдегидларнинг худди шу каби ҳосилалари сингари кетонларни аниқлашда, ажратиш ва тозалашда муҳим аҳамият касб этади.

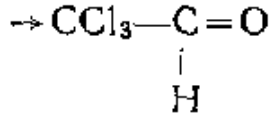
## III. Альдегид ва кетонлар радикалидаги α-водород атомларнинг ҳаракатчанлигига асосланган реакциялар

Карбонил группанинг тузилиши билан танишганимизда шу группага нисбатан α-ҳолатда жойлашган углеродга боғланган водородларнинг ҳаракатчанлигини электрон нуқтаи назаридан кўриб чиққан эдик. Бу ҳаракатчанлик альдегид ва кетонлар радикалидаги водород атомларининг галогенлар билан осон алмашинишида, оксогруппанинг енол шакл ҳосил қилишида ҳамда конденсатланиш реакцияларига киришишида намоён бўлади. Масалан, сирка альдегид ёки ацетонга галоген таъсир эттирилса, метил радикалидаги водород атомлари бирин-кетин галогенга алмашинади:

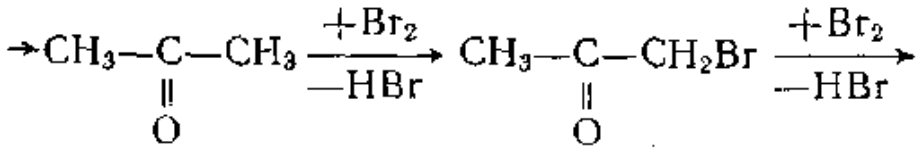



*монохлорсирка альдегид*

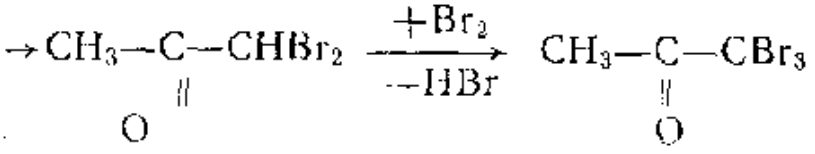
*дихлорсирка альдегид*



*трихлорсирка альдегид*

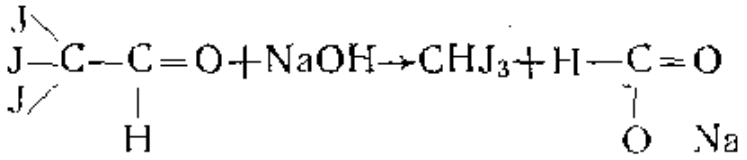


*хлорбромацетон*



*дибромацетон* *трибромацетон*

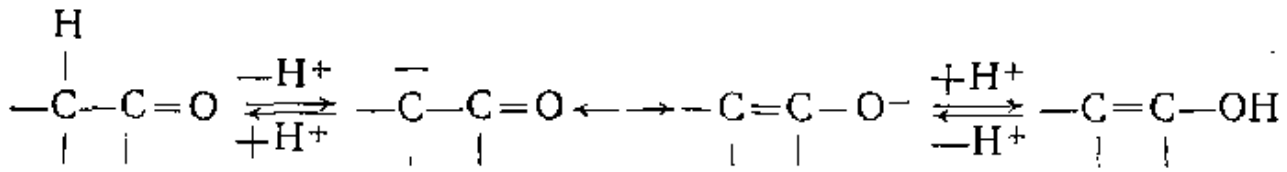
Бундай реакциялар кислота ва асосларнинг каталитик таъсирида боради. Реакция ишқорий эритмада олиб борилганда, у *моногалогенли ҳосила вужудга келиши босқичида* тугамайди, балки юқорида кўрсатилганидек давом этади. $CH_3—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—R$ типидаги моддалар галогенланганда ҳосил бўладиган тригалогенкарбонил бирикмалар ишқор таъсирида галоформгача, масалан йодоформ $CHJ_3$, бромоформ $CHBr_3$ ёки хлороформ $CHCl_3$ гача парчаланади, яъни галоформ реакцияси содир бўлади. Масалан:



*трийодсирка альдегид* *йодоформ*

Бу мисолдан кўриниб турибдики, галоформ реакцияси оксогруппага нисбатан α-ҳолатдаги CH-кислоталикнинг ортиши оқибатида содир бўлади.

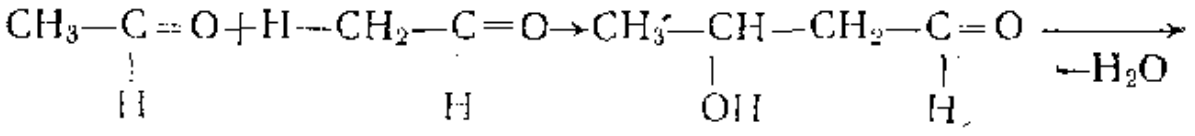
Юқорида айтиб ўтилганидек, α-ҳолатдаги водородларнинг CH-кислоталиги яна енол шаклнинг ҳосил бўлишида ва конденсатланиш реакциясида намоён бўлади. *Енол шакл ҳосил бўлишида* α-углерод атомидаги ҳаракатчан водород протон ҳолида ажралиб, мезомер енолят-ион ҳосил бўлади. Енолят-иондаги манфий заряд углерод ва кислород атомлари орасида кўчиб туради. Енолят-ионга протон бирикса, у қайси тузилишда эканлигига боғлиқ ҳолда ё дастлабки оксобирикма, ёки енол шакл ҳосил бўлади:



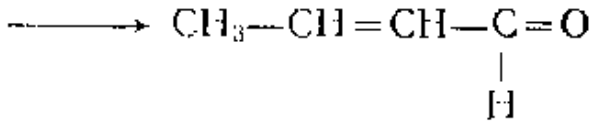
*оксобирикма* *енолят-ион* *енол шакл*

Битта карбонил группа сақлаган оксобирикмаларда одатда, мувозанат кетон шакл томонга силжиган бўлиб, енол шакл жуда кам миқдорда бўлади.

СН-кислоталик туфайли альдегид ва кетонлар альдол ва кротон конденсатланиш реакцияларига киришади. Бу реакциялар кислота ва ишқорларнинг каталитик таъсирида боради. Масалан, сирка альдегид совуқда суюлтирилган ишқор эритмаси таъсирида альдолга айланади. Агар реакция қаттиқроқ шароитда олиб борилса, альдол дегидратланиб кротон альдегидга ўтади:



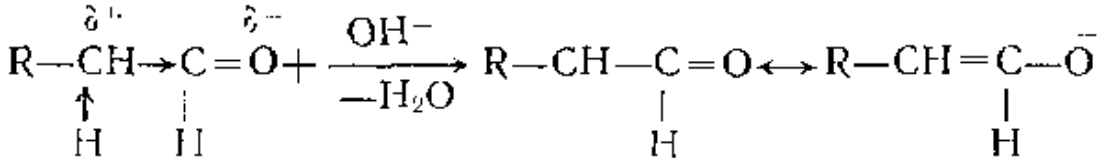
*альдол*



*кротон альдегид*

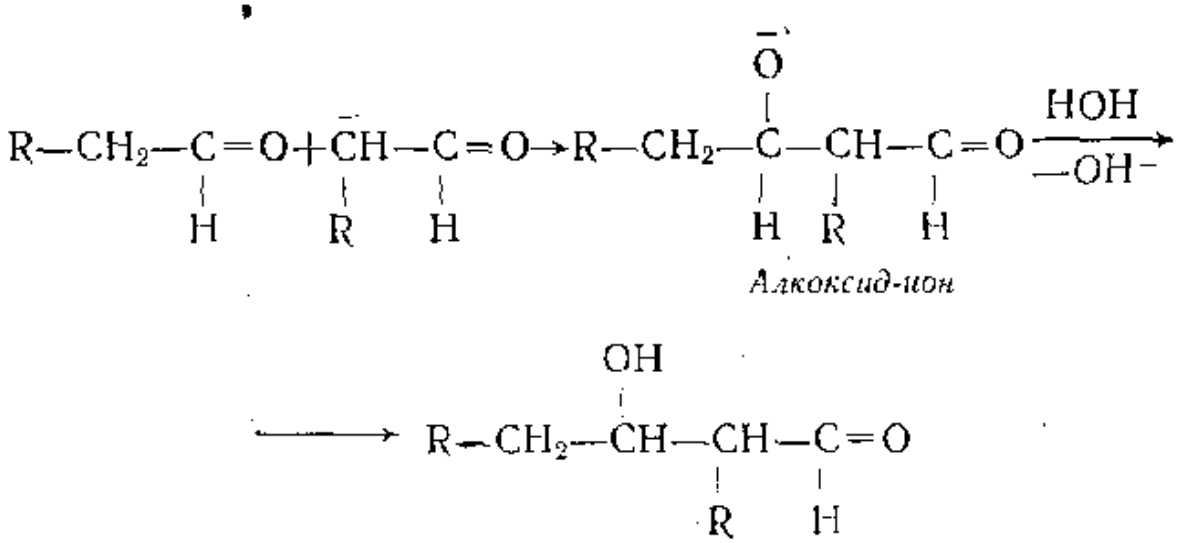
Шундай қилиб, бу реакциянинг биринчи босқичида молекуласида ҳам спирт, ҳам альдегид группалари бор бирикма ҳосил бўлади. Бу типдаги конденсатланиш *альдол конденсатланиш* дейилади. Оралиқ маҳсулот бўлган альдол орқали тўйинган альдегиддан тўйинмаган альдегидга ўтиш *кротон конденсатланиш* дейилади.

Қуйида ишқорий муҳитда борадиган альдол конденсатланишнинг механизми билан танишиб чиқамиз. Реакциянинг биринчи босқичида ишқорнинг гидроксил-иони α-ҳолатдаги ҳаракатчан водородни протон ҳолида тортиб олади, бунда мезомер анион (карбанион ва енолят-ион) ҳосил бўлади:



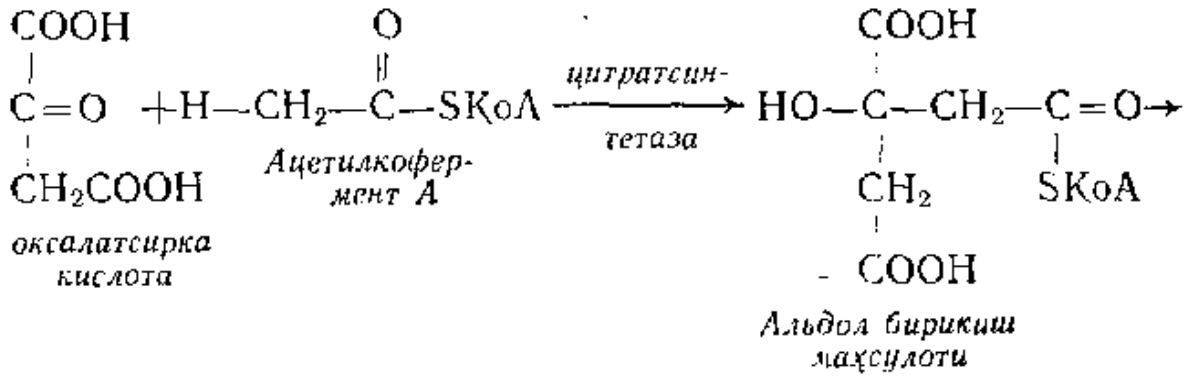
*карбанион* *енолят-ион*

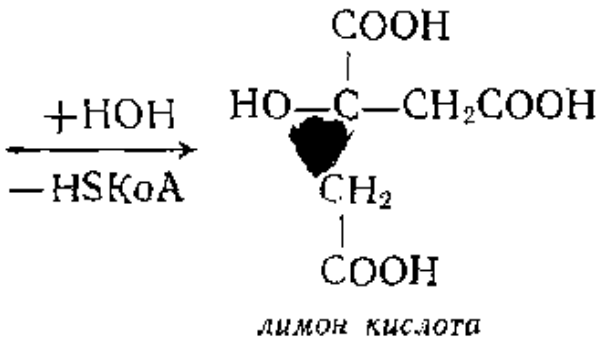
Кейинги босқичда карбанион оксобирикма бошқа молекуласининг карбонил группасига нуклеофил бирикиб альдол аниони (алкоксид-ион) ни ҳосил қилади:




Алкоксид-ион гидроксид-ионга нисбатан кучлироқ асос бўлгани учун сув молекуласидан протонни тортиб олади ва альдолга айланади.

Альдол конденсатланиш типидаги реакциялар катта биологик аҳамиятга эга. Бу реакциялар организмда карбон кислота тиоэфирлари — кофермент А ҳосилалари иштирокида боради. Масалан, лимон кислотанинг биосинтези альдол конденсатланиш типидаги реакция бўйича бориб, бунда лимон кислота оксалатсирка кислота ва ацетилкофермент А дан ҳосил бўлади:




## Айрим намояндалари

**Формальдегид** (чумоли альдегиди) саноатда метил спиртни мис катализатори иштирокида ҳаво кислороди билан оксидлаб олинади (265-бетга қ.).

Формальдегид оддий шароитда рангсиз газ бўлиб, ўткир қўлан-

са ҳидга эга, у сувда яхши эрийди. Унинг сувдаги 40% ли эритмаси **формалин** деб аталади. Формалин медицина амалиётида кенг қўлланилади.

Формалиндан сув буғлатиб юборилса ёки узоқ вақт паст температурада сақланса, у полимерланиб параформ деб аталувчи оқ чўкма ҳосил қилади:

$$nHCHO \rightleftharpoons (HCHO)_n$$

*параформ*

Параформ молекулалари учтадан то саккизтагача формальдегид молекулаларини сақлайди. Паст температурада формальдегид полимерланиши туфайли уни дорихоналарда 10—12°С дан паст температурада сақламаслик керак.

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 буғлари билан (формалинни қайнатиш билан) дезинфекция қилинувчи хоналар буғланади, формальдегид эритмаси билан хирурглар қўли, хирургик асбоблар юқумсизлантирилади ва ҳоказо. Шунингдек, формальдегид эритмаси анатомик препаратларни бузилишдан сақлаш (консервлаш) мақсадида қўлланилади.

**Сирка альдегид** (ацетальдегид, этаналь) рангсиз, осон учувчан суюқлик бўлиб, 21°С да қайнайди. Ацетальдегид сувда яхши эрийди. Ацетальдегид саноатда этил спирти бугларини мис катализатори таъсирида дегидрогенлаш ёки Кучеров реакцияси билан олинади.

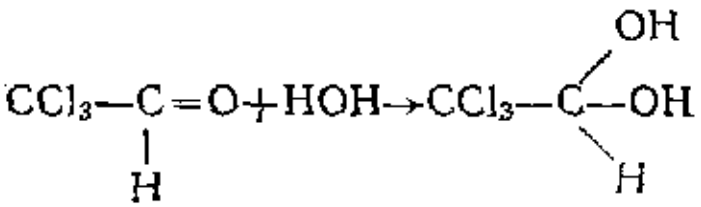
Лаборатория шароитида ацетальдегид этил спиртни кислотали муҳитда калий бихромат билан оксидлаб олинади:

$$K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 4H_2O + 3O$$

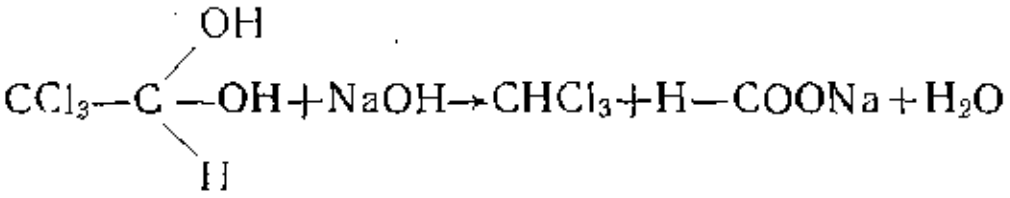
$$CH_3—CH_2OH + O \rightarrow CH_3—\underset{\displaystyle H}{\overset{\displaystyle |}{C}}=O + H_2O$$

Ацетальдегидга уй температурасида бир томчи кислота қўшилса, у полимерланади. Натижада, 124°С да қайнайдиган суюқлик **паральдегид** ҳосил бўлади. Паральдегид циклик тример — $(CH_3CHO)_3$. У кислоталар иштирокида қиздирилганда жуда осонлик билан деполимерланиб, ацетальдегид ҳосил қилади. Бу реакция илгари кўриб ўтилган эди. Паральдегид медицинада уйқу келтирадиган дори сифатида ишлатилади.

**Трихлорацетальдегид** ёки хлорал — $CCl_3CHO$ ацетальдегиднинг муҳим ҳосиласидир. У 90°С да қайнайдиган оғир суюқлик. Хлорал ўзига сув молекуласини бириктириб, қаттиқ модда — **хлоралгидрат** ҳосил қилади:



*Хлоралгидрат ишқорлар ёрдамида жуда осоон парчаланиб* хлороформ ва чумоли кислотасининг тузини ҳосил қилади:



*Хлоралгидрат медицинада уйқу келтирувчи дори сифатида қўлланилади.*

Акролеин ёки акрил альдегид $CH_2=CH-C=O$ (H) тўйинмаган альдегидларнинг биринчи намояндаси бўлиб, 52°C да қайнайдиган суюқлик. Акролеин ўткир, бўғувчи ҳидга эга. Одатда, глицериндан $KHSO_4$ ёрдамида сувни тортиб олиш билан ҳосил қилинади. Акролеин бифункционал бирикма бўлиб, ҳам альдегидларнинг, ҳам алкенларнинг хоссаларини намоён қилади.

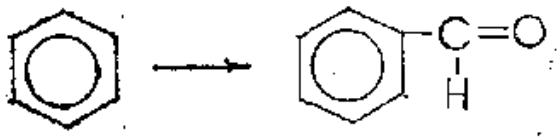
**Ацетон** (диметилкетон, пропанон) $CH_3-C(=O)-CH_3$ кетонларнинг энг оддий намояндаси. Ацетон саноатда изопропил спиртни *каталитик (Cu, Ag) оксидлаш ёки дегидрогенлаш йўли билан олинади.* Ундан ташқари, ацетон ёғочни ёки кальций ацетатни қуруқ ҳайдаш йўли билан ҳам олинади. Ҳозирги вақтда ацетон биохимиявий йўл билан баъзи бактерияларнинг таъсири остида рўй берадиган крахмалнинг ацетонли бижғиши натижасида олинмоқда.

*Ацетон 56,5°C да қайнайдиган, сувда ва кўпчилик органик эритувчиларда эрийдиган, ўзига хос ҳидли рангсиз суюқлик.* Ацетон кўпгина доривор моддаларни, масалан йодоформни олишда дастлабки маҳсулот бўлиб хизмат қилади. Ацетонга ишқорий муҳитда йод таъсир эттирилганда йодоформ ҳосил бўлиш реакциясидан кўпинча *ацетонни аниқлашда фойдаланилади. Бироқ, шуни ҳисобга* олиш керакки, худди шундай шароитда этил спирт, сирка альдегид ва баъзи бошқа моддалардан ҳам йодоформ ҳосил бўлади.

Ацетон лак-бўёқ саноатида, ацетат ипаги, кинопленкалар, тутунсиз порох, синтетик толалар ишлаб чиқаришда эритувчи сифатида кенг ишлатилади. *Ацетоннинг моногалогенли ҳосилалари* — бромацетон $CH_3-C(=O)-CH_2Br$ ва хлорацетон $CH_3-C(=O)-CH_2Cl$ кўздан ёш оқизувчи заҳарли моддалардир.

## АРОМАТИК АЛЬДЕГИД ВА КЕТОНЛАР

Ароматик углеводородлардаги водород атомини альдегид группага алмашиниши ҳисобига вужудга келадиган ароматик углеводород ҳосилаларига ароматик альдегидлар дейилади. Масалан, бензол молекуласидаги водород атомини альдегид группага алмаштирилса бензой альдегид ҳосил бўлади:



Ароматик альдегидларнинг умумий формуласи $Ar—\underset{\underset{H}{|}}{C}=O$ каби ифодаланади.

Ароматик кетонлар — иккита радикал билан боғланган карбонил группа $—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—$ сақлаган моддалар бўлиб, бу радикаллардан бири ёки иккаласи ароматик углеводород қолдиғидан иборат бўлади. Шунга кўра ароматик кетонларни икки турга бўлиш мумкин:

1) аралашган ёғ-ароматик кетонлар $Ar—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—R$. Уларда радикаллардан бири ароматик углеводород қолдиғидан иборат бўлади. Ёғ-ароматик кетонларнинг энг оддий намояндаси **метилфенилкетон** $C_6H_5—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—CH_3$ дир.

2) соф ароматик кетонлар $Ar—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—Ar$. Уларда ҳар иккала радикал ароматик углеводород қолдиқларидан иборат. Соф ароматик кетонларнинг энг оддий намояндаси **дифенилкетон** $C_6H_5—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—C_6H_5$ дир.

Ароматик альдегидларнинг номи тегишли ароматик кислоталар номидан олинган. Масалан, бензой альдегид — $C_6H_5CHO$ номи тегишли бензой кислота — $C_6H_5COOH$ номидан ҳосил қилинган. Ароматик кетонларни номлашда, юқорида кўрсатилганидек, аввал радикаллар номланиб, сўнгра кетон сўзи қўшилади.

## Олиниш усуллари

Ароматик альдегид ва кетонларни алифатик альдегид ва кетонларнинг олиниш усуллари билан олиш мумкин. Масалан, тегишли ароматик спиртларни оксидлаш ёки бир углерод атомида иккита галоген атоми бор ароматик углеводород ҳосилаларини гидролизлаш билан олиш мумкин 265-бетга қ.).

Бундан ташқари, ароматик альдегид ва кетонлар олишнинг ўзига хос махсус усуллари ҳам мавжуд. Шулардан айримларини кўриб чиқамиз.

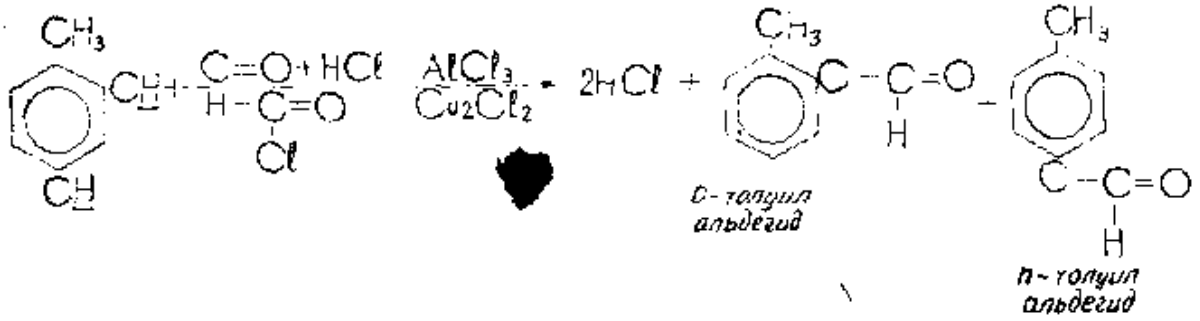
1. Толуолни оксидлаб бензальдегид олиш. Толуол хромат кислота ёки марганец пероксид ва сульфат кислота аралашмаси билан оҳиста оксидланганда бензальдегид ҳосил бўлади:

$$C_6H_5-CH_3 \xrightarrow{[O]} C_6H_5-\underset{\displaystyle H}{\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}}$$

Бошқа алкилбензоллар, масалан этилбензол оксидланганда кислород бензол ҳалқасига боғланган углерод атомига ҳужум қилади ва метилфенилкетон ҳосил бўлади:

$$C_6H_5-CH_2CH_3 \xrightarrow{[O]} C_6H_5-\underset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$$

2. Гидроформиллаш реакцияси ёрдамида олиш.



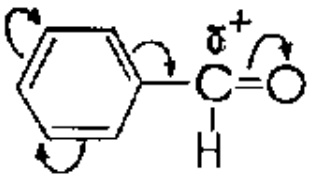

3. Ароматик кетонлар, кўпинча, Фридель—Крафтс реакцияси ёрдамида олинади. Бунинг учун ёғ қатори (а) ёки ароматик қатори (б) кислоталарнинг хлорангидридларига алюминий хлорид катализаторлигида ароматик углеводород таъсир эттирилади:

$$CH_3-\underset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-Cl + HC_6H_5 \xrightarrow{AlCl_3} CH_3-\underset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_5 + HCl \qquad (а)$$

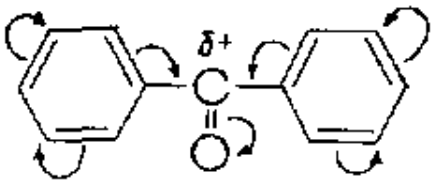
$$C_6H_5-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-Cl+HC_6H_5 \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-C_6H_5+HCl \qquad (б)$$

**Физикавий хоссалари.** Ароматик альдегид ва кетонлар, асосан, юқори температурада қайнайдиган, ўзига хос ҳидли суюқликлардир.

**Химиявий хоссалари.** Ароматик альдегид ва кетонлар химиявий хоссалари жиҳатдан алифатик альдегид ва кетонларга ўхшаш бўлиб, улар ҳам бириктириб олиш ҳамда бирикиш-ажралиш реакцияларига киришади. Аммо ароматик альдегид ва кетонлар ўзларининг алифатик аналогларига нисбатан камроқ активдир. Бу ароматик альдегид ва кетонлардаги ароматик ҳалқа π-электронларининг карбонил группа билан ўзаро таъсирлашиши оқибати бўлиб, бундай таъсирлашиш натижасида π-электронлар ҳалқадан карбонил группанинг углероди томон силжийди ва унинг электрофиллигини, яъни қутбланганлик даражасини камайтиради:



*Бензальдегид*



*Дифенилкетон*

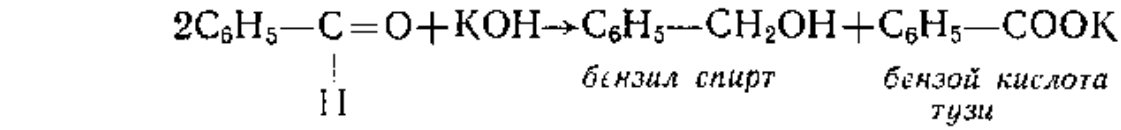
Биз қуйида фақат ароматик альдегид ва кетонларга хос айрим реакцияларнигина кўриб чиқамиз.

1. Ароматик альдегидларнинг ўз-ўзидан оксидланиши. Ароматик альдегидлар, жумладан бензальдегид, ёғ қатори альдегидларидан ҳам осон оксидланади. Чунончи, у шиша идишда сақланганда ҳаво кислороди билан ҳам оксидланади ва бензой кислотага айланади. Агар бензальдегидни соат ойнаси юзасига юпқа қатлам қилиб суртиб бир неча соатга қўйиб қўйилса, бензальдегид бензой кислотанинг кристалларига айланиб қолади. Бензальдегиднинг оксидланиши мураккаб процесс бўлиб, уни соддалаштирган ҳолда қуйидагича ифодалаш мумкин:

$$C_6H_5-\underset{\underset{H}{|}}{C}=O+O_2 \rightarrow C_6H_5-\underset{\underset{O-O-H}{|}}{C}=O+C_6H_5-\underset{\underset{H}{|}}{C}=O \rightarrow 2C_6H_5-COOH$$

*надбензой кислота* *бензой кислота*

2. Канниццаро реакцияси. Агар бензальдегидга ишқорнинг концентрланган эритмаси (масалан 60% ли КОН эритмаси) таъсир эттирилса, ҳар икки молекула бензальдегиддан бири бензил спиртгача қайтарилиб, иккинчиси бензой кислотагача оксидланади:

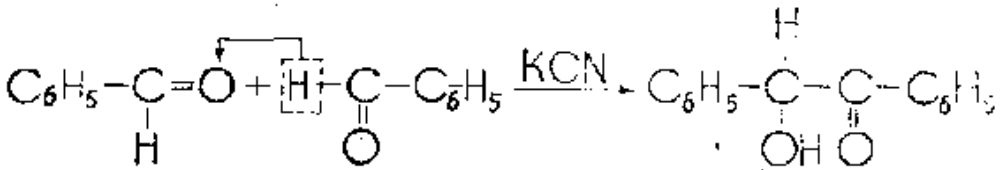


*бензил спирт* *бензой кислота тузи*

Ўз-ўзидан тушунарлики муҳит ишқорий бўлгани учун бензой кислота туз ҳолида бўлади. Бу реакция 1853 йили италиялик олим Канниццаро томонидан очилгани учун унинг номи билан юритилади.

Канниццаро реакцияси ароматик альдегидлар, масалан бензальдегид ва унинг ҳосилалари учун характерлидир, чунки ароматик альдегидларда альдегид группага нисбатан α-ҳолатдаги углерод атомида водород атоми йўқ. Алифатик альдегидлардан Канниццаро реакциясига формальдегид, шунингдек альдегид группа учламчи углерод билан бириккан $R_3C-C(=O)H$ типидаги альдегидлар киришади.

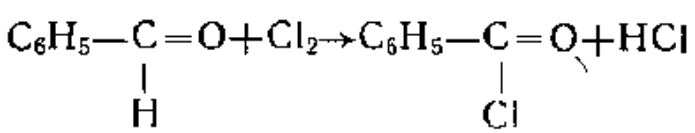
3. Бензоин конденсатланиш. Ароматик альдегидлар цианид кислота тузлари иштирокида конденсатланиб ароматик кетоспиртлар ҳосил қилади. Масалан, калий цианид иштирокида бензальдегиднинг суюлтирилган спиртдаги эритмасида характерли реакция содир бўлиб, икки молекула бензальдегиддан бензоин молекуласи ҳосил бўлади:



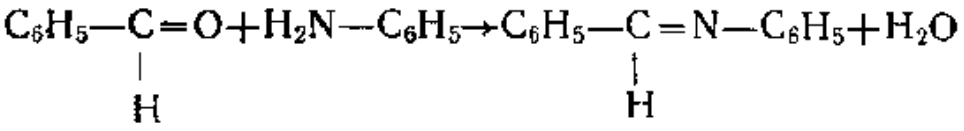
*Бензоин*

Бензоин конденсатланиш Н. Н. Зинин томонидан очилган бўлиб, ароматик альдегидлар учун характерлидир.

4. Бензой альдегидга хлор таъсир эттирилса бензой кислотанинг хлорангидриди ҳосил бўлади:



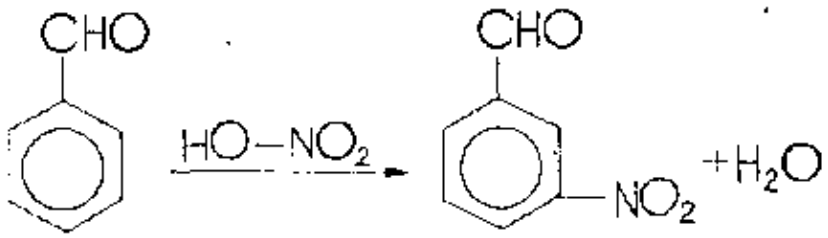
5. Ароматик альдегидлар бирламчи ароматик аминлар билан конденсатланиш реакциясига киришади. Натижада, Шифф асослари деб аталадиган бирикмалар ҳосил бўлади:



*шифф асоси*

6. Ароматик альдегидларда ароматик ҳалқанинг мавжудлиги туфайли улар электрофил ўрин олиш реакцияларига ҳам киришади. Аммо бу реакциялар қийинчилик билан боради. Бунинг сабаби шуки, альдегид группа электроноакцептор ўринбосар бўлгани учун бензол ядросидаги электронларни ўзига тортади, натижада бензол ҳалқасидаги электрон булутининг зичлиги камаяди.

Ҳалқадаги электрон булути зичлигининг камайиши ҳамма ҳолатларда бир хил бўлмай, балки *орто*- ва *пара*- ҳолатларда электрон булутининг зичлиги энг кам бўлиб, *мета*- ҳолатда эса нисбатан кўпроқ бўлиб қолади. Шунинг учун ҳам электрофил ўрин олиш реакцияларида альдегид группа келаётган ўринбосарни, асосан, *мета*- ҳолатга йўналтиради. Масалан, бензальдегид нитролланганда, асосан, *мета*- нитробензальдегид ҳосил бўлади:

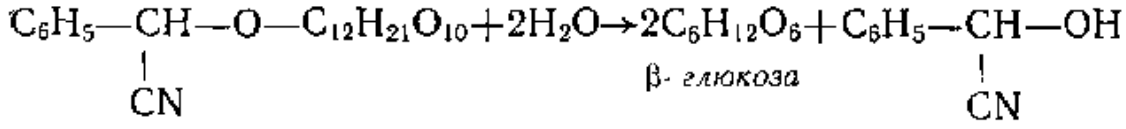



Биз ароматик альдегид ва кетонларнинг химиявий хоссаларини баён қилишни бошлаганимизда ароматик кетонлар алифатик кетонларга ўхшаш бўлиб бириктириб олиш ҳамда бирикиш-ажралиш реакцияларига киришади, деб айтган эдик. Ҳақиқатан ҳам ёғ-ароматик кетонлар алифатик кетонлар сингари натрий бисульфитни, водородни бириктириб олади; фенилгидразин, семикарбазид, гидроксиламин кабилар билан бирикиш-ажралиш реакцияларига киришади. Бироқ шуни ҳам айтиш керакки, соф ароматик кетонларда карбонил группанинг реакцияга киришиш хусусияти анча заиф бўлади. Масалан, дифенилкетон $C_6H_5—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—C_6H_5$ оксим ва гидразон ҳосил қилса-да, натрий бисульфитни бириктириб олмайди. Агар *о, о′*-ҳолатларда икки ўринбосар турган бўлса, бу хил соф ароматик кетонлар оксим ҳам ҳосил қилмайди, чунки бунда оксим ҳосил бўлишига карбонил группага нисбатан *о, о′*- ҳолатларда турган ўринбосарлар ҳалақит беради, яъни фазовий қийинчилик карбонил группанинг реакцияга киришишига йўл қўймайди.

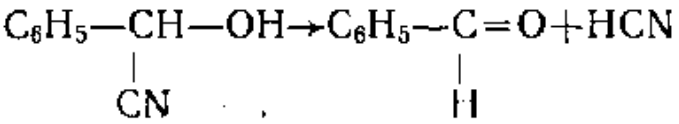
### Айрим намояндалари

**Бензой альдегид** ёки **бензальдегид** $C_6H_5—CHO$. Табиатда бензальдегид амигдалин гликозиди кўринишида учрайди. Амигдалин эса аччиқ бодомда, тафлон ва шумурт баргларида, шафтоли, ўрик, олхўри ва бошқаларнинг данагида учрайди. Эмульсин ферменти таъсирида ёки кислотали гидролиз натижасида амигдалин дастлаб икки молекула глюкоза ва бензальдегидциангидрин ҳосил қилади,

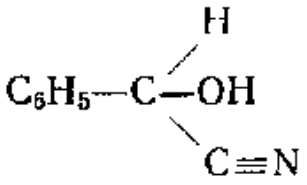
сўнгра бензальдегидцианғидрин ўз навбатида бензальдегид ва циа-нид кислотага парчаланади:




*бензальдегид-цианғидрин*

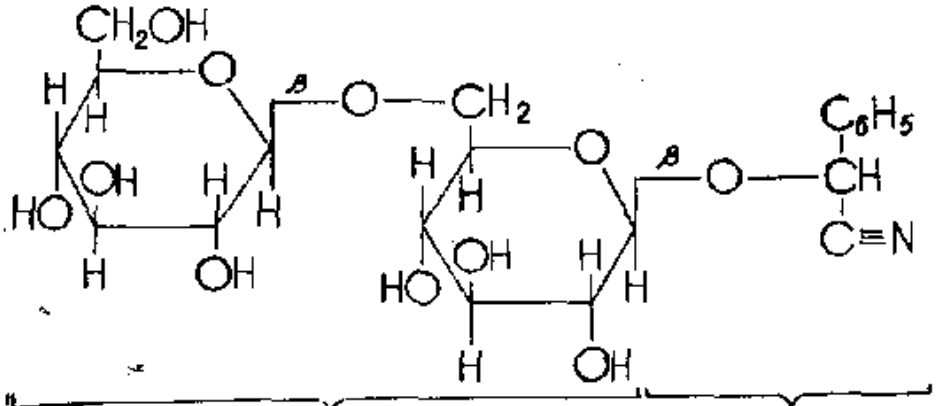



Амигдалиннинг турли шароитда гидролизланишини ўрганиш унинг молекуласида бензальдегид ва цианид кислота ўзаро оксинитриллар типида бирикканлигини кўрсатиб берди:




*бензальдегидциан-гидрин*

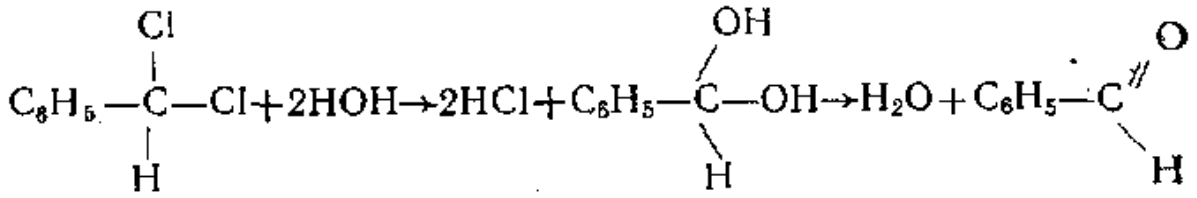
Амигдалин молекуласида икки молекула β-глюкоза дисахарид генцибиоза кўринишида бўлиб, генциобиоза ўзининг полуацетал гидроксилидаги кислород атоми орқали бензальдегидцианғидрин қолдиғи билан боғланган. Шундай қилиб, амигдалиннинг структур формуласини қуйидагича ифодалаш мумкин:




*Генцибиоза қолдиғи* *Бензальдегид-цианғидрин қолдиғи*

Амигдалин — кучсиз ифодаланган аччиқ таъмли кристалл модда, қайноқ сув ва спиртда осон, совуқ сув ва спиртда қийин эрийди. Амигдалин оптик активликка эга бўлиб, $[\alpha]_D = -39{,}7^\circ$.

*Синтетик бензальдегид одатда толуолнинг дигалогенли ҳосила-си* — бензилиден хлоридни гидролизлаб олинади:



Гидролиз одатда сўндирилган оҳак иштирокида ва босим остида *олиб борилади.*

Бензальдегид — рангсиз суюқлик, аччиқ бодом ҳидига эга. У жуда кўп миқдорда бўёқлар ва бошқа моддаларнинг синтезида қўлланади.

**Метилфенилкетон** ёки **ацетофенон** $C_6H_5—CO—CH_3$ тошкўмир қатронидан олинади. У уйқу келтириш хоссасига эга бўлгани учун илгари г и п н о н номи билан медицинада ишлатилар эди. Кейинчалик у бошқа уйқу келтирувчи дорилар томонидан сиқиб чиқарилди ва ҳозирги вақтда медицинада қўлланилмайди.

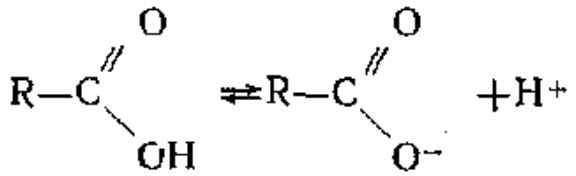
Ацетофенон ёқимли ҳидга эга ва шу туфайли парфюмерия саноатида ишлатилади. Ацетофеноннинг галогенли ҳосилалари — **хлорацетофенон** $C_6H_5—CO—CH_2Cl$ ва **бромацетофенон** $C_6H_5CO—$ $—CH_2Br$ қаттиқ моддалар бўлиб, кукун ҳолида кўздан ёш оқизиш хоссасига эга. Шунинг учун бу моддалар биринчи жаҳон урушида кўздан ёш оқизувчи жанговар заҳарловчи моддалар — «лакриматорлар» сифатида қўлланилган.

**Дифенилкетон** ёки **бензофенон** $C_6H_5—CO—C_6H_5$ ҳам парфюмерия *саноатида ишлатилади. Унинг ҳосилалари эса бўёқ моддалар* синтезида қўлланилади.

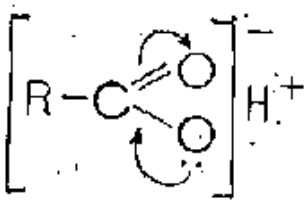
## X боб. КАРБОН КИСЛОТАЛАР ВА УЛАРНИНГ ҲОСИЛАЛАРИ

Углеводородлардаги бир ёки бир неча водород атомларининг карбоксил группаларга — COOH алмашиниши натижасида ҳосил бўлган бирикмалар к а р б о н к и с л о т а л а р дейилади. Уларнинг умумий формуласи R — (COOH)n билан ифодаланади. Карбон кислоталар карбоксил группаларнинг сонига кўра бир асосли, икки асосли ва кўп асосли бўлади. Масалан, сирка кислота $CH_3COOH$ бир асосли, малон кислота $HOOC—CH_2—COOH$ икки асосли кислоталардир. Радикалнинг табиатига қараб карбон кислоталар тўйинган ва тўйинмаган, шунингдек очиқ занжирли ва ҳалқали тузилишга эга бўлади. Кислота молекуласидаги карбоксил группа $>C=O$ *ва окси —OH группалардан ташкил топган.*

Карбон кислоталарнинг хоссаларидан бири уларнинг диссоциланишидир:



Ҳозирги замон тушунчаларига биноан кислотанинг диссоциланиши натижасида ҳосил бўлган анионнинг манфий заряди карбоксил группадаги бирор кислород атомига тегишли бўлмай, балки улар учун (карбонил ҳамда гидроксилнинг кислороди учун) умумийдир, шунинг учун карбон кислоталарнинг тузилишини қуйидагича ифодалаш мумкин:



Карбон кислоталарнинг юқорида ифодаланган тузилиши уларнинг физикавий хоссалари ва рентгеноспектрларини ўрганиш билан аниқланган.

Қуйида биз алифатик ва ароматик қатордаги бир асосли ҳамда икки асосли кислоталар билан танишамиз.

## АЛИФАТИК БИР АСОСЛИ КАРБОН КИСЛОТАЛАР

### ТЎЙИНГАН БИР АСОСЛИ КАРБОН КИСЛОТАЛАР

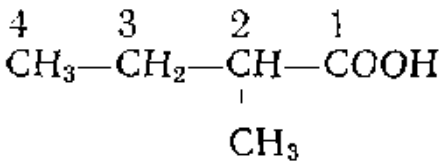
Тўйинган углеводородлардаги битта водород атомининг карбоксил группага алмашинши ҳисобига ҳосил бўладиган бирикмалар **тўйинган бир асосли карбон кислоталар** дейилади. Уларнинг таркиби $C_nH_{2n+1}COOH$ формула билан ифодаланади (чумоли кислотаси бундан мустасно).

**Номенклатура ва изомерияси.** Тўйинган бир асосли карбон кислоталарни номлашда, кўпинча, уларнинг тривиал номларидан фойдаланилади. Бу ном кислота қандай хом ашёдан олинганлигини кўрсатади, масалан, уларнинг биринчи вакили $HCOOH$ дастлаб чумолилардан ажратиб олинганлиги учун **чумоли кислотаси**, кейингиси $CH_3COOH$ сиркадан ажратиб олингани учун **сирка кислота** деб юритилади ва ҳоказо.

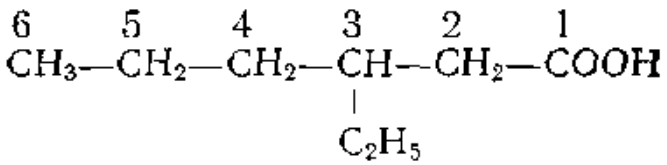
Бир асосли карбон кислоталарни рационал номенклатурага мувофиқ аташда карбоксил группа билан бириккан радикалга мос келадиган углеводород номига «карбон кислота» сўзи қўшилади. Масалан, сирка кислота $CH_3COOH$ **метан карбон кислота**, пропион кислота $CH_3CH_2COOH$ **этан карбон кислота**, мой кислота $CH_3CH_2CH_2COOH$ **пропан карбон кислота** деб аталади ва ҳоказо.

Халқаро ўринбосарли номенклатурага мувофиқ кислоталар номи, таркибидаги углерод атомларининг сони, кислотадаги умумий углерод атомлари сонига тенг бўлган углеводородлар номидан олинади. Масалан, чумоли кислотаси $HCOOH$ **метан кислота**, сирка **кислота** $CH_3COOH$ **этан кислота**, пропион кислота $CH_3CH_2COOH$ эса **пропан кислота** дейилади ва ҳоказо. Кислота

изомерларини ифодалаш учун углерод атомларининг тармоқланган занжири умумий принцип бўйича номерланади. Масалан:

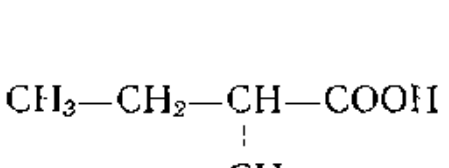


*2- метилбутан кислота*

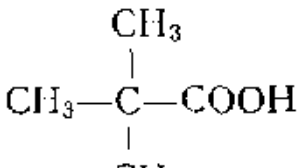


*3- этилгексан кислота*

Баъзи ҳолларда тўйинган бир асосли карбон кислоталар метил группасидаги водород атомлари ҳар хил радикалларга алмашинган сирка кислота ҳосилалари деб қаралади, масалан:



*метилэтилсирка кислота*



*триметилсирка кислота*

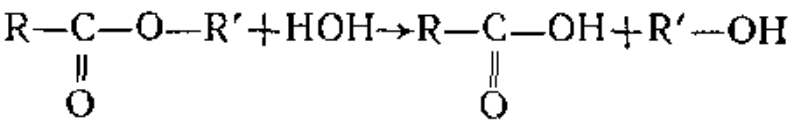
Тўйинган бир асосли карбон кислоталарда изомериянинг икки тури: углерод скелетининг ва карбоксил группанинг занжирда турлича жойланишидан келиб чиқадиган изомерияси мавжуд.

## Табиатда учраши ва олиниш усуллари

Карбон кислоталар табиатда озод ҳолда кам учрайди, улар ўсимлик ва ҳайвонлар организмида мураккаб эфир ҳолида кенг тарқалган.

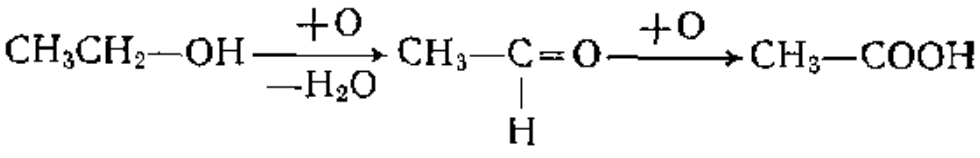
Тўйинган бир асосли карбон кислоталар асосан қуйидаги усуллар билан олинади:

1. Мураккаб эфирларни гидролизлаш усули билан карбон кислоталар олиш:



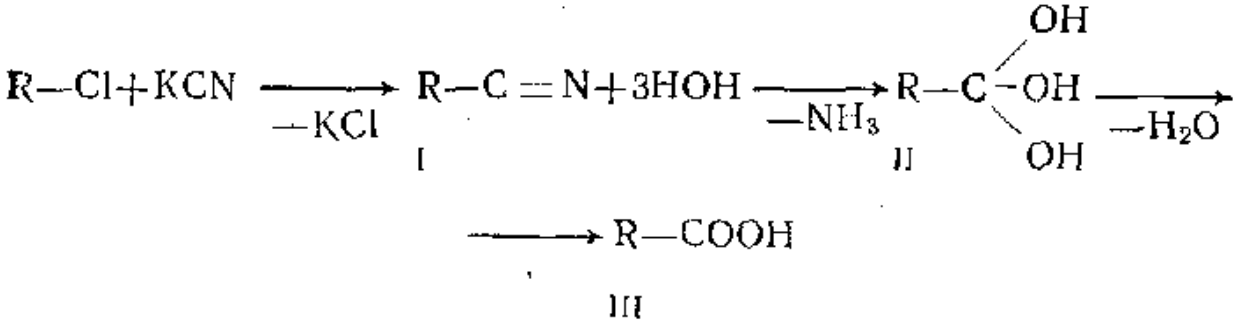
Бу усул амалда юқори молекуляр ёғ кислоталарини ёғлардан ва мойлардан олишда қўлланилади.

2. Бирламчи спиртларни оксидлаш йўли билан олиш. Бунда аввал альдегид, сўнгра эса кислота ҳосил бўлади:



3. Углеводородларнинг моногалогенли ҳосилаларидан олиш.

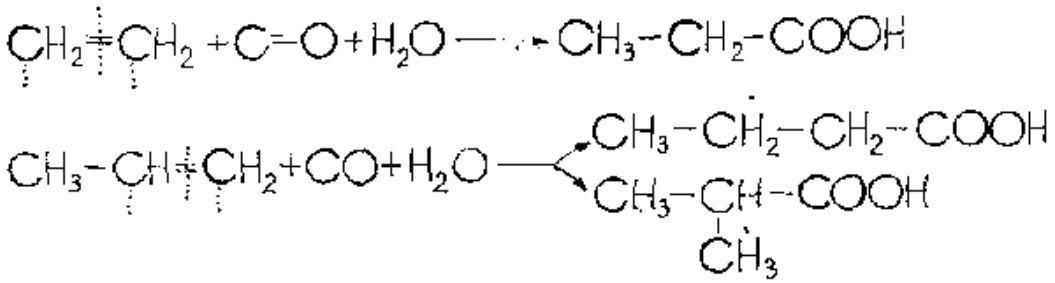
а) моногалогенли ҳосилага калий ёки натрий цианид таъсир эттирилганда ҳосил бўлган нитрилни (I) гидролизлаш:



Битта углерод атомида учта гидроксил тутган оралиқ маҳсулот (II) турғун эмас, у сувга ва кислотага (III) парчаланиб кетади.

б) Гриньяр реактиви орқали кислоталар олишни илгари кўриб ўтган эдик (206-бетга қ.).

4. Оксосинтез орқали олиш. Алкенларга *сув буғи* ва *катализатор* иштирокида (никель тетракарбонили, $H_3PO_4$ ва ҳоказо) 300—400°С ва 200—500 атм босимда тўғридан-тўғри углерод (II)-оксид таъсир эттирилади:



**Физикавий хоссалари.** Карбон кислоталарнинг қуйи вакиллари одатдаги шароитда ўткир ҳидли, сув билан ҳар қандай нисбатда аралашадиган ҳаракатчан суюқлик бўлади. Кислоталар синфининг ўрта вакиллари, яъни молекуласида углерод атомларининг сони бештадан тўққизтагача бўлган кислоталар (изомой кислота ҳам) мойсимон суюқликлар бўлиб, сувда ёмон эрийди.

Юқори молекуляр ёғ кислоталар ҳидсиз, сувда эримайдиган қаттиқ моддалардир. Карбон кислоталарнинг деярли ҳаммаси спиртда ва эфирда яхши эрийди.

Кислоталарнинг молекуляр оғирлиги ортиши билан солиштирма оғирлиги камаяди, қайнаш температураси эса ортади. Нормал тузилишга эга бўлган кислоталар тармоқланган занжирли кислоталарга қараганда юқори температурада қайнайди. Молекуласидаги углерод атомларининг сони жуфт бўлган кислоталар углерод атомлари сони тоқ бўлган кислоталарга қараганда юқори температурада суюқланади (17-жадвал).

Карбон кислоталар синфида ҳам, спиртлар синфидаги каби,

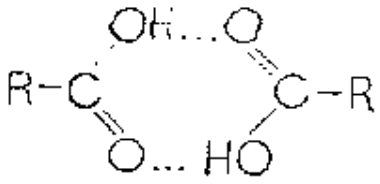
17-Жадвал

**Алифатик тўйинган бир асосли кислоталарнинг физикавий хоссалари**

| Номи | Формуласи | Суюқланиш температураси, °С | Қайнаш температураси, °С | Солиштирма оғирлиги, $d_4^{20}$ |
|---|---|---|---|---|
| чумоли кислотаси | H—COOH | +8,6 | 100,0 | 1,220 |
| сирка кислота | $CH_3$—COOH | +16,7 | 118,1 | 1,049 |
| пропион кислота | $CH_3$—$CH_2$—COOH | —22,0 | 141,1 | 0,992 |
| мой кислота | $CH_3$—$CH_2$—$CH_2$—COOH | —4,7 | 163,5 | 0,964 |
| изомой кислота | $CH_3$—CH($CH_3$)—COOH | —47,0 | 154,4 | 0,949 |
| валериан кислота | $CH_3$—$(CH_2)_3$—COOH | —34,5 | 187,0 | 0,939 |
| изовалериан кислота | $CH_3$—CH($CH_3$)—$CH_2$—COOH | —37,6 | 176,0 | 0,931 |
| *капрон кислота* | $CH_3$—$(CH_2)_4$—COOH | —1,5 | 205,3 | 0,922 |
| энант кислота | $CH_3$—$(CH_2)_5$—COOH | —10,0 | 223,5 | 0,918 |
| пальмитин кислота | $CH_3$—$(CH_2)_{14}$—COOH | +63,0 | 271,5* | 0,849 |
| маргарин кислота | $CH_3$—$(CH_2)_{15}$—COOH | +60,8 | 277* | 0,848 (70°С да |
| стеарин кислота | $CH_3$—$(CH_2)_{16}$—COOH | +70,0 | 287* | 0,848 (70°С да) |

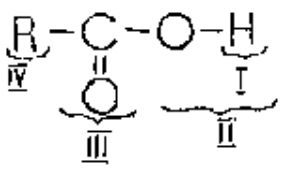
* 100 мм симоб устуни босими ҳисобида.

молекулаларнинг ассоциланиш ҳодисаси рўй беради. Кислоталарнинг молекуляр оғирлиги криоскопик усул билан бензол ва хлороформ каби эритувчиларда аниқланганда, молекуляр оғирлик икки баравар ортиқ бўлиб чиқди. Бу молекулаларнинг жуфт-жуфт бўлиб бирикиб ассоцилланганини кўрсатади. Икки молекуланинг бундай бирикиши иккита водород боғланишнинг вужудга келиши ҳисобига содир бўлади:



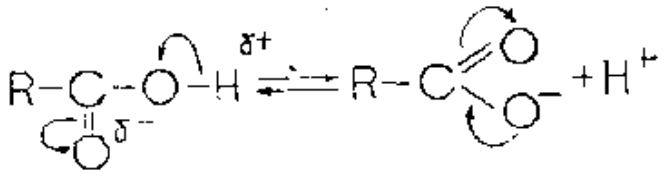
Карбон кислоталар ассоциацияси спиртлар ассоциациясидан мустаҳкамроқ ва у кислоталарнинг қайнаш температурасидан юқори температурада парчаланади.

**Химиявий хоссалари.** Карбон кислоталарнинг хоссаларини ва *реакцияларини ўрганишни қулайлаштириш мақсадида уларни* молекуласидаги атомлар ёки атомлар группасига қараб бир қанча турларга бўлиш мумкин:



## I. Кислота карбоксилидаги водород хоссаси

1. **Кислоталарнинг диссоциланиши.** Барча карбон кислоталар, анорганик кислоталарга ўхшаш кислотали хоссага эга бўлиб, кўк лакмусни қизартиради. Бу ҳодиса кислоталарнинг диссоциланишига, яъни уларнинг ионларга парчаланишига асосланган:

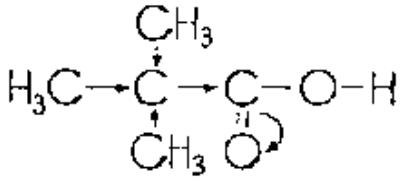


Кислота гидроксилининг кучли кислотали хоссаси карбоксил группадаги атомлар электрон зичлигининг силжиши билан тушунтирилади. Карбоксил группада электрон зичлиги электрофил атомга, яъни кислородга, юқорида кўрсатилганидек, силжиган бўлади. Бунинг натижасида карбоксил гидроксилидаги водород билан кислород орасидаги боғланиш заифлашади ва ниҳоят, водород атоми протон ҳолида диссоциланади.

Карбон кислоталар орасида чумоли кислотаси энг кучли кислота ҳисобланади. Карбон кислоталарнинг кучи карбоксил группага бириккан атомга ёки атомлар группасига боғлиқ. Карбоксил группага бириккан радикалларнинг катталашиши кислоталарнинг кучини камайтиради.

| | Kà 25°C да |
|---|---|
| H—CO OH | $1{,}78\cdot10^{-4}$ |
| $CH_3$—COOH | $1{,}76\cdot10^{-5}$ |
| $(CH_3)_3C$—COOH | $9{,}4\cdot10^{-6}$ |

Бу радикалларнинг мусбат индуктив эффекти (+I) билан тушунтирилади:

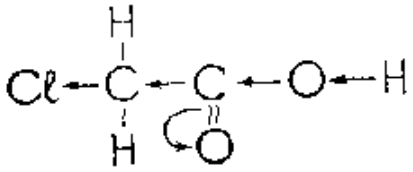


Радикаллардан электрон булутининг карбонил углеродига қараб ушбу схема бўйича силжиши электролитик диссоциацияни камайтиради.

Аксинча, кислоталарнинг кучи карбоксил группага бириккан радикалдаги α-углероднинг водород атомлари галоген атомларига алмашинганда ортади.

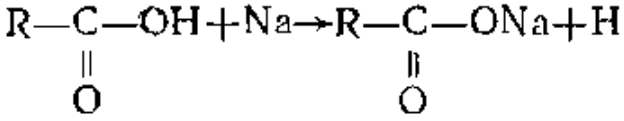
| | Ка 25°С да |
|---|---|
| $CH_3—COOH$ | $1{,}76\cdot10^{-5}$ |
| $CH_2Cl—COOH$ | $1{,}40\cdot10^{-3}$ |
| $CHCl_2—COOH$ | $3{,}32\cdot10^{-2}$ |
| $CCl_3—COOH$ | $2{,}0\cdot10^{-1}$ |

*Бу манфий индуктив эффект (—I) билан тушунтирилади:*



Электрон булути шу схема бўйича кўчиши ҳисобига электролитик диссоциацияланиш кўпаяди, яъни кислотанинг кучи ошади.

2. **Кислотанинг карбоксил группасидаги водород атоми** металлар, металл оксидлари ва ишқорлар билан реакцияга киришади. Карбон кислоталарнинг металлар билан реакцияга киришиши жуда шиддатли боради ва туз ҳосил бўлади:

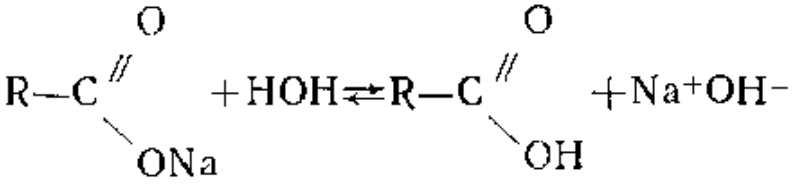


Металл оксидлари ва ишқорлар билан реакция қуйидагича боради:

$$2R—COOH+MgO\rightarrow(R—COO)_2Mg+H_2O$$

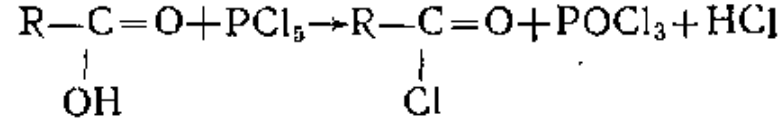
$$R—COOH+NaOH\rightarrow R—COONa+H_2O$$

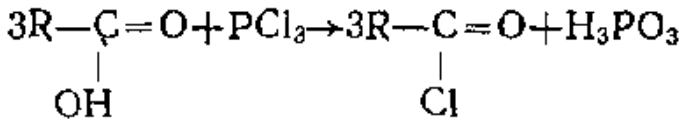
Карбон кислоталар кучсиз бўлганлигидан уларнинг суюлтирилган эритмалари кучли гидролизланган бўлади:

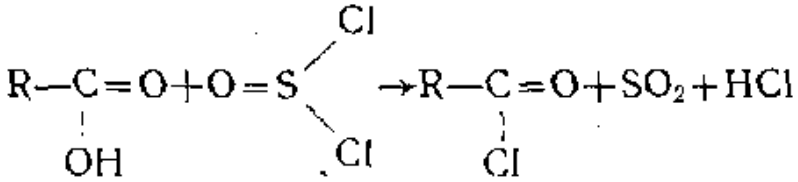


## II. Карбоксил группа гидроксилининг хоссалари

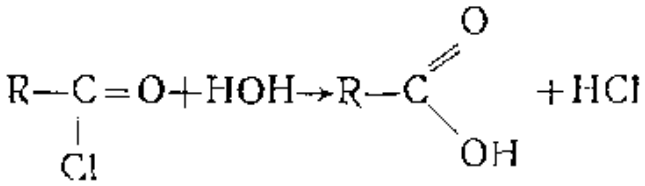
1. Кислота карбоксилидаги гидроксилнинг галогенга алмашиниши кислотага фосфорнинг галогенли бирикмалари ($PCl_5$, $PCl_3$) ни ёки тионил хлоридни таъсир эттирилганда рўй беради:





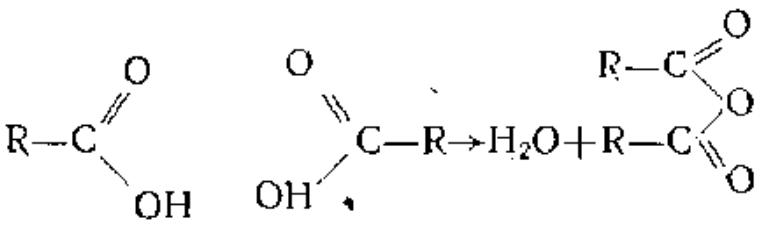


Реакция маҳсулоти кислоталар **галогенангидриди** деб аталади. Галогенангидридлар жуда беқарор моддалар ҳисобланиб, улар сув таъсирида водород хлорид ва тегишли кислотага парчаланади:

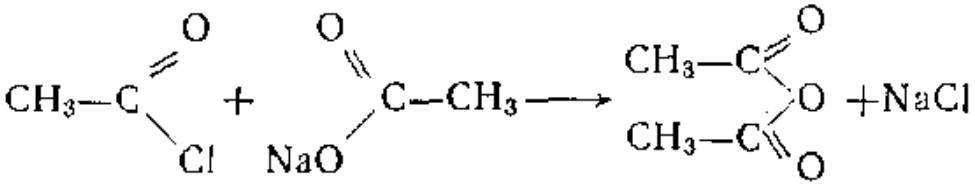


Галогенангидридлар турли моддалар молекуласига кислота қолдиғини киритиш учун ҳар хил синтезларда кенг ишлатилади.

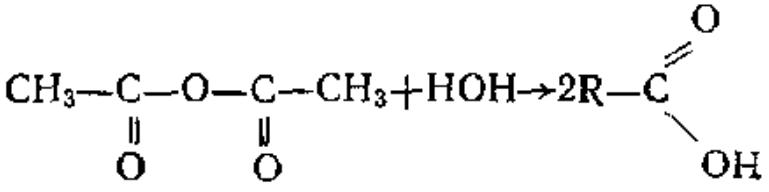
2. Карбон кислота гидроксилининг кислота қолдиғи билан алмашинишидан кислота **ангидридлари** ҳосил бўлади:



Амалда кислота ангидридларини кислота галогенангидридларига шу ёки бошқа кислотанинг тузини таъсир эттириб олинади:



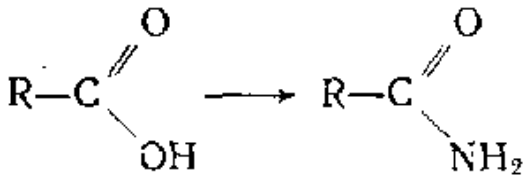
Ангидридлар осон гидролизланиб, кислота ҳосил қилади:



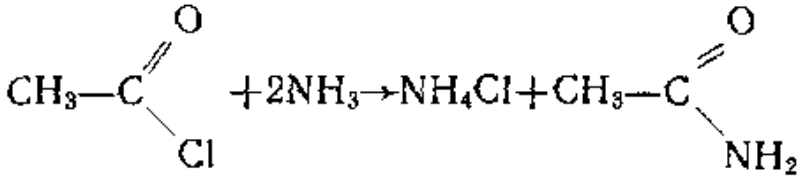
Карбон кислота ангидридлари бир хил кислота қолдиқларини сақласа R—CO—O—CO—R оддий ангидридлар, ҳар хил кислота қолдиқларини сақласа R—CO—O—CO—R′ аралашган ангидридлар дейилади. Яна органик ва минерал кислота қолдиқларидан ташкил топган аралашган ангидридлар ҳам мавжуддир. Ана шундай аралашган ангидридларга мисол қилиб ацетилнитрат $CH_3COONO_2$ ва ацетилфосфат $CH_3COO—\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{OH}{|}}{P}}—OH$ ларни кўрсатиш мумкин.

Кислоталар ангидриди молекулага ацил группа киритишда, мураккаб эфирлар олишда ишлатилади.

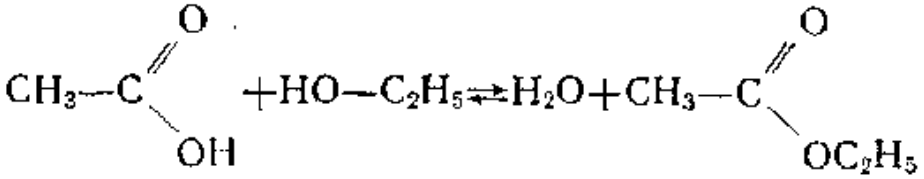
3. Кислота амидларининг ҳосил бўлиши. Гидроксилнинг аммиак қолдиғи — аминогруппа $NH_2$ билан алмашиниши натижасида кислота **амиди** ҳосил бўлади:



Амалда кислота амидларини кислота галогенангидридларига аммиак таъсир эттириб олинади. Масалан:



4. Карбоксилдаги гидроксилни спирт қолдиғи билан алмашиниши **мураккаб эфирлар** ҳосил бўлишига олиб келади. Мураккаб эфирлар ҳосил қилишнинг энг оддий усули кислоталарни спирт билан сув тортиб олувчи модда ($H_2SO_4$, HCl ва бошқа) лар иштирокида қиздиришдир.

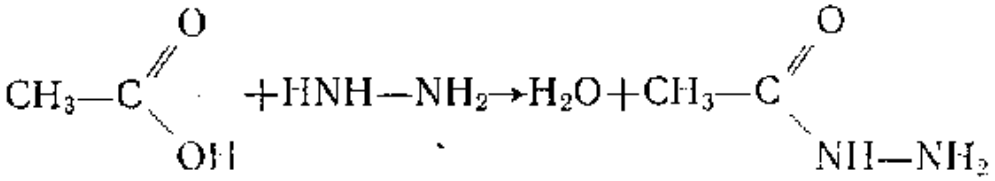


Шу усул билан карбон кислоталарнинг мураккаб пропаргил эфирлари ҳам синтезланган:

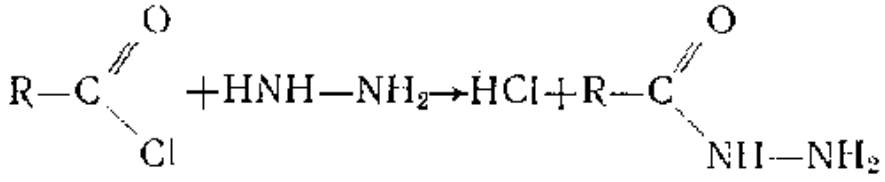
$$R—COOH+HOCH_2—C\equiv CH\rightleftarrows R—COOCH_2—C\equiv CH+H_2O$$

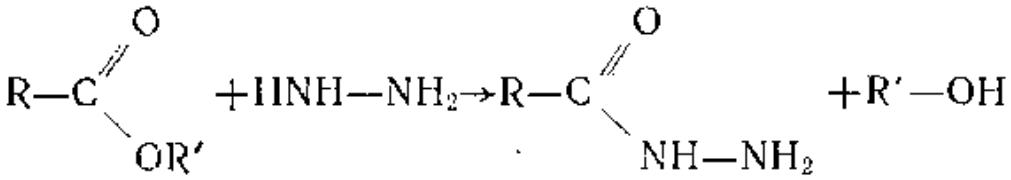
Бу турдаги мураккаб эфирлар, асосан, ҳушбўй ҳидли моддалар бўлиб, парфюмерия саноатида ишлатилади.

5. Карбоксилдаги гидроксилни гидразин қолдиғи билан алмашиниши натижасида кислота **гидразидлари** ҳосил бўлади:



Амалда кислота гидразидлари кислота галогенангидридларига ёки мураккаб эфирларга гидразин таъсир эттириб олинади:

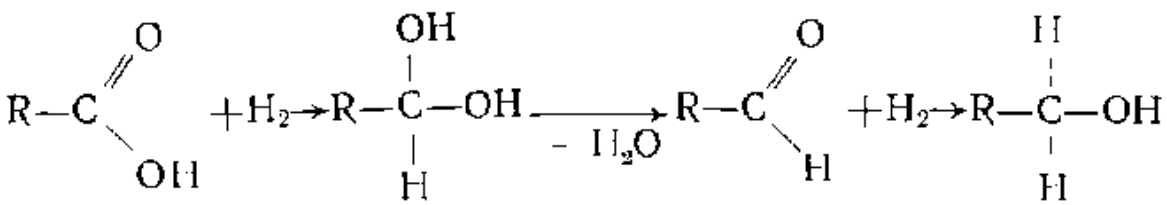




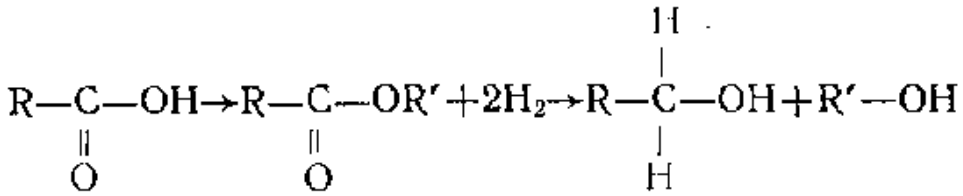
Баъзи бир кислота гидразидлари дори моддалар сифатида қўлланилади.

## III. Кислота карбонил группасининг хоссалари

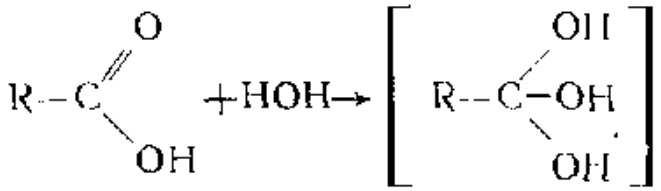
Кислоталар карбонил группасининг реакцион қобилияти альдегид ва кетонлардаги карбонил группанинг реакцион қобилиятидан паст. Масалан, альдегид ва кетонлар учун хос бўлган нуклеофил бирикиш реакциялари кислота карбонил группаси билан оддий шароитда деярли содир бўлмайди. Фақат махсус катализаторлар иштирокида ва температура таъсирида кислота карбонилига қийинчилик билан водородни бириктириш мумкин. Бунда аввал альдегид, сўнгра эса бирламчи спирт ҳосил бўлади:



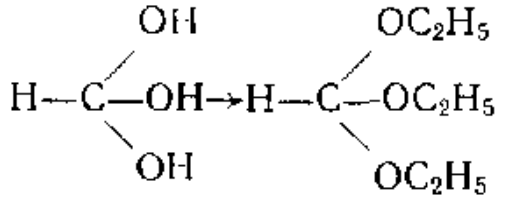
Агар кислоталарни дастлаб мураккаб эфирларга айлантирилса, кислоталар карбонил группасининг бириктириш хусусияти ортади.



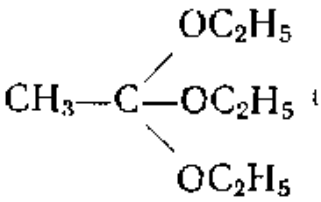
Карбон кислотанинг карбонил группаси альдегидларнинг карбонил группасига қараганда сувни қийин бириктиради. Натижада, кислоталарнинг ортогидрат шакллари, яъни ортогидратлар ҳосил бўлади.



Кислоталарнинг ортогидрати соф ҳолда ажратиб олинмаган, чунки улар беқарор моддалар бўлиб, уларнинг мавжудлиги баъзи физикавий усуллар билан аниқланган. Лекин уларнинг ҳосилалари — ортоэфирлар барқарор моддалардир:



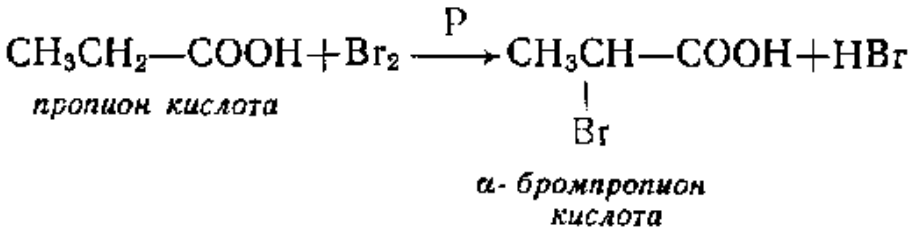
*чумоли кислотасининг ортоэтил эфири*



*сирка кислотанинг ортоэтил эфири*

## IV. Карбон кислота радикалидаги водородларининг хоссаси

Карбон кислота радикалидаги водород атомлари, айниқса карбоксил группага бевосита яқин турган углерод атомидаги водородлар — α- ҳолатдаги водородлар худди альдегид ва кетонлар радикалидаги водородлар каби ҳаракатчандир (СН-кислоталик). Шунга кўра, кислоталарга қуёш нури, йод кристаллари ёки фосфор катализаторлигида галоген таъсир эттирилса, радикалдаги бир ёки бир неча водород атоми галогенга алмашинган кислота ҳосиласи — **галогенокислоталар** вужудга келади. Масалан, пропион кислотага фосфор иштирокида бром таъсир эттирилса Гелл-Фольгард-Зелинский реакцияси содир бўлиб, α- бромпропион кислота ҳосил бўлади:



*пропион кислота*

*α- бромпропион кислота*

Галогенокислоталар бир қатор муҳим бирикмаларни синтез қилишда оралиқ маҳсулот сифатида муҳим роль ўйнайди. Масалан, радикалдаги галоген атомини —OH группага алмаштирилса оксикислота (I), $—NH_2$ группага алмаштирилса аминокислоталар (II) ҳосил бўлади:

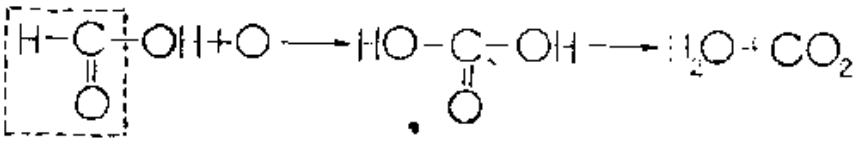
$$CH_2(Cl)—COOH+2NaOH\rightarrow CH_2(OH)—COONa+NaCl+H_2O \quad (I)$$

$$CH_2(Cl)—COOH+HNH_2\rightarrow CH_2(NH_2)—COOH+HCl \quad (II)$$

Галоидкислоталарга ишқорнинг спиртли эритмаси таъсир эттирилса тўйинмаган кислоталар ҳосил бўлади (309-бетга қ.).

## V. Оксидланиш реакциялари

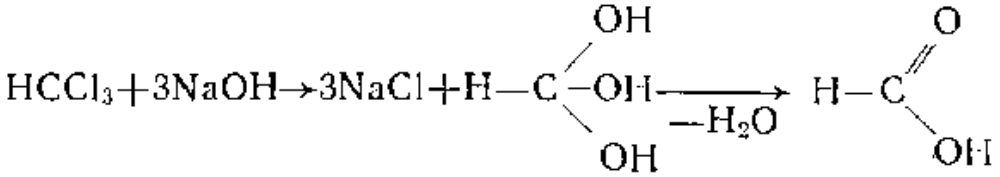
Органик кислоталар оксидловчилар таъсирига турғун бирикмалардир. Бундан фақат чумоли кислотаси мустасно. Чумоли кислотасининг карбоксил группаси бевосита водород билан боғланганлиги туфайли уни бир вақтнинг ўзида ҳам кислота, ҳам альдегид деб қараш мумкин. Шунинг учун у осонлик билан оксидланади ва карбонат кислотага айланади:



### Айрим намояндалари

**Чумоли кислотаси** (Acidum formicum) H—COOH карбон кислоталарнинг энг оддий вакилидир. У чумолилар организмида, шунингдек қичитқон ўт, арча ўсимликларида, қон, мускул таркибида ҳам бўлади.

Лаборатория шароитида чумоли кислотасини хлороформдан ишқор таъсир эттириб олиш мумкин:

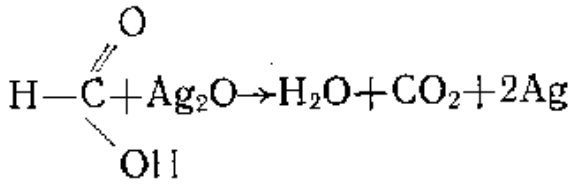


Ҳозирги вақтда техникада чумоли кислотаси олишнинг бирдан-бир усули юқори температурада ўювчи натрийга углерод (II)-оксид таъсир эттиришдир: $NaOH+CO\rightarrow HCOONa$.

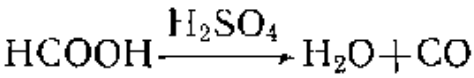
Тоза, сувсиз чумоли кислотаси — ўткир ҳидли, 100,5°С да қайнайдиган, сув билан ҳар қандай нисбатда аралаша оладиган рангсиз суюқлик. Чумоли кислотаси — кучли ўювчи модда, унинг томчилари терида пўрсилдоқлар пайдо қилади; қичитқон ўт таъсирида яллиғланишнинг вужудга келиши ҳам чумоли кислотаси таъсири туфайлидир.

Юқорида айтганимиздек, чумоли кислотаси молекуласида альдегид группа мавжуддир, шунга кўра у ўзига хос қуйидаги хусусиятларни намоён қилади:

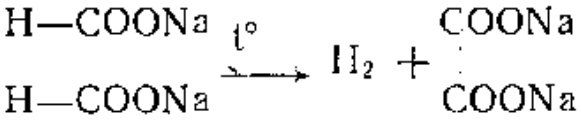
1. Чумоли кислотаси альдегидлар каби қайтариш хоссасига эга.



2. Чумоли кислотаси концентрланган сульфат кислота таъсирида углерод (II)-оксид ва сувга парчаланади:



3. Чумоли кислотасининг натрийли тузи 400°С гача тез қиздирилганда водород ажралиб чиқади ва натрий оксалат ҳосил бўлади:



Чумоли кислотаси оксалат кислота, этилформиат олишда, тўқимачилик саноатида газламаларни бўяшда кенг ишлатилади. Медицинада чумоли кислотасининг 1,25% ли спиртли эритмаси бод касаллигини даволашда қўлланилади.

**Сирка кислота** (Acidum aceticum) $CH_3—COOH$ жуда қадим замондан «сирка» номи билан маълум. Унинг таркибини 1814 йилда швед химиги Берцелиус аниқлаган.

Саноатда сирка кислота турли усуллар билан олинади: ёғочни қуруқ ҳайдаш, спиртли суюқликларни бижғитиш, Кучеров реакцияси орқали олиш, тўйинган углеводородларни оксидлаш усуллари шулар жумласидандир. Ҳозирги вақтда саноатда сирка кислота, асосан, Кучеров реакцияси ва тўйинган углеводородларни оксидлаш усуллари билан олинмоқда. Ацетилендан Кучеров реакцияси ёрдамида сирка кислотани олишни илгари кўриб ўтган эдик (137-бетга қ.). Қуйида алканларни оксидлаш билан сирка кислота олишни кўриб чиқамиз. Бунинг учун тўйинган углеводород, масалан, бутан суюқ фазада ҳаво кислороди таъсирида 165—170°С да ва 500 атм босимда оксидланади:

$$2CH_3—CH_2—CH_2—CH_3+5O_2\rightarrow 4CH_3—COOH+2H_2O$$

Соф сирка кислота оддий температурада (18—20°С) ўткир ҳидли рангсиз суюқлик, сув билан ҳар қандай нисбатда аралашади. 16,6°С да музга ўхшаш кристалга айланади, шунинг учун сувсиз сирка кислота **муз сирка кислота** (Acidum aceticum glaciale) деб юритилади.

Сирка кислотанинг сувдаги 3—5% ли эритмаси сирка дейилади ва кундалик турмушимизда овқатга қўшиш учун, озиқ-овқат маҳсулотларини консервалашда ишлатилади. Медицинада сирка кислота айрим тузлар кўринишида, бир қатор доривор препаратларни синтез қилишда ишлатилади. Медицинада сирка кислота тузларидан кўпинча **қўрғошинли сирка** деб аталувчи қўрғошин ацетат қўлланилади.

$$Pb(OH)—O—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—CH_3$$

Бу тузнинг суюлтирилган эритмаси қўрғошин примочкаси сифатида ишлатилади. Сирка кислотанинг темир, алюминий ва хромли тузлари айниқса катта аҳамиятга эга, чунки улар тўқимачилик саноатида хуруш сифатида, яъни бўяшдан олдин газламани оҳорлашда ишлатилади.

**Пропион кислота** $CH_3CH_2—COOH$ карбон кислоталар олиш усуллари билан олиниши мумкин. Улардан энг қулайи пропил спиртни оксидлаб олишдир. Пропил спирт хромат кислота иштирокида оксидланганда, аввало пропион альдегид, сўнгра эса пропион кислота ҳосил бўлади:

$$CH_3CH_2—CH_2OH+O\rightarrow CH_3CH_2—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—H+H_2O$$

$$CH_3CH_2—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—H+O\rightarrow CH_3CH_2—COOH$$

Пропион кислота турли бижғиш процессларида ҳам ҳосил бўлади, ёғоч спирти таркибида ҳам ушбу кислотани учратиш мумкин.

Пропион кислота ўткир ҳидли, сувда яхши эрийди.

**Мой кислота** $C_3H_7—COOH$ икки хил изомер кўринишида: нормал мой кислота (I) ва изомой кислота (II) ҳолида учрайди:

$$CH_3—CH_2—CH_2—COOH$$

I

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

II

Нормал мой кислота бузилиб, тахир бўлиб қолган мой ва тер таркибида соф ҳолда учрайди. У 163°С да қайнайдиган қўланса ҳидли суюқлик.

Иккала кислота ҳам мураккаб эфир ҳолида ўсимлик мойи ҳамда ҳайвон ёғи таркибида учрайди. Крахмал, шакар ёки глицерин махсус микроорганизмлар ёрдамида бижғитилганда ҳам мой кислота ҳосил бўлади. Саноатда мой ва изомой кислоталар тегишли бутил спиртларни оксидлаб ҳам олинади.

Нормал мой кислотанинг мураккаб эфирлари ҳушбўй моддалар ҳамда эритувчилар сифатида ишлатилади.

**Валериан кислота** $C_4H_9$—COOH тўртта изомер кўринишида бўлади. Бу изомерлардан медицинада изовалериан ва метилэтилсирка кислота кўпроқ аҳамият касб этади. Изовалериан кислота соф ҳолда, ҳамда мураккаб эфирлар ҳолида валериан ўсимлиги илдизида учрайди. Шу сабабли изовалериан кислота валериан илдизидан сув буғи ёрдамида ҳайдаш орқали ажратиб олинади. Метилэтилсирка кислота изовалериан кислота билан бирга валериан настойкаси таркибида бўлади. Изовалериан кислота доривор моддалар — **валидол** ва **бромизовал** таркибига киради.

***Капрон кислота*** $C_5H_{11}$—COOH *шакарнинг мой кислотали бижғиш маҳсулотларида, мураккаб эфир ҳолида эса баъзи бир пальма дарахти меваларидан олинадиган мойда учрайди.* У ўткир ҳидли, 205°С да қайнайдиган суюқлик.

## ТЎЙИНМАГАН БИР АСОСЛИ КАРБОН КИСЛОТАЛАР

*Тўйинмаган углеводородлардаги битта водород атомининг карбоксилга алмашинишидан* ҳосил бўладиган бирикмалар тўйинмаган бир асосли карбон кислоталар деб аталади.

Тўйинмаган кислота молекулалари таркибида водород атомларининг сони тўйинган кислоталардагига нисбатан 2, 4, 6 ва ҳоказо кам бўлади. Бу тўйинмаган кислота радикалида битта, иккита ёки учта қўш боғнинг ёки уч боғларнинг мавжудлиги билан бағлиқдир.

**Номенклатура ва изомерияси.** Тўйинмаган кислоталарда, тўйинган кислоталардаги каби, кўпинча эмпирик номлар қўлланилади. Халқаро ўринбосарли номенклатурага кўра аташда шунча углерод сақлаган тўйинмаган углеводородларнинг номига «кислота» сўзи қўшиб ўқилади. Масалан:

$CH_2=CH—COOH$

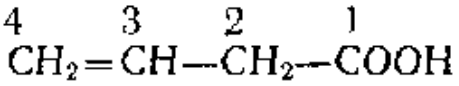
*акрил кислота (ТН)*
*пропен-2-кислота (ХЎН)*

$CH_3—CH=CH—COOH$

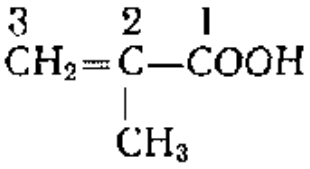
*кротон кислота (ТН)*
*бутен-2-кислота (ХЎН)*

Рационал номенклатура бўйича аташда аввал радикал аталиб, сўнгра «карбон кислота» сўзи қўшилади. Баъзи ҳолларда эса тўйинмаган бир асосли карбон кислоталар сирка кислотанинг ҳосиласи деб қаралади. Масалан: $CH_2=CH—COOH$ винил карбон кислота деб аталса, $CH_2=CH—CH_2—COOH$ винилсирка кислота деб аталади.

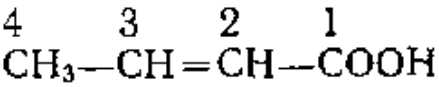
Тўйинмаган бир асосли кислоталарнинг изомерияси углерод атомлари занжирининг изомериясига ва қўш боғ ёки уч боғнинг ҳолатига боғлиқ. Масалан, тўртта углерод атомлари сақлаган кислота $C_3H_5$—COOH қуйидаги учта изомер ҳолида учрайди:



*бутен- 3- кислота*



*2- метилпропен кислота*



*бутен- 2- кислота*

Тўйинмаган бир асосли кислоталарда юқорида кўриб ўтилган изомериядан бошқа *цис-транс* изомерия ёки π- диастереоизомерия мавжуддир.

*Масалан, юқорида формуласи келтирилган бутен- 2- кислота* иккита изомер ҳолида учрайди. Бу изомерларнинг бири (*транс-* изомер) кротон кислота деб аталади, иккинчиси эса (*цис-* изомер) изокротон кислота деб юритилади:



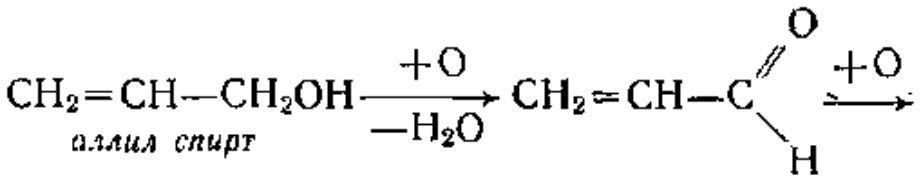
*изокротон кислота* *кротон кислота*

Изокротон кислота беқарор изомер бўлиб, қиздирилганда ва қуёш нури таъсирида барқарор изомер — кротон кислотага айланади.

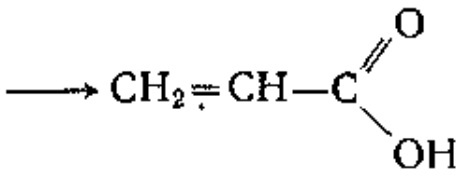
## Табиатда учраши ва олиниш усуллари

*Юқори молекулали тўйинмаган кислоталар табиатда асосан* глицериннинг мураккаб эфири ҳолида ёғлар ва мойлар таркибида учрайди ва улардан гидролиз йўли билан олинади. Кичик молекулали тўйинмаган кислоталар қатор синтетик усуллар билан ҳосил қилинади. Қуйида биз шу усуллардан баъзилари билан танишамиз.

1. Тўйинмаган спирт ва тўйинмаган альдегидларни оксидлаш билан олиш.

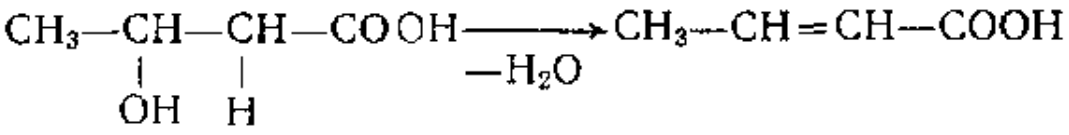


*аллил спирт*



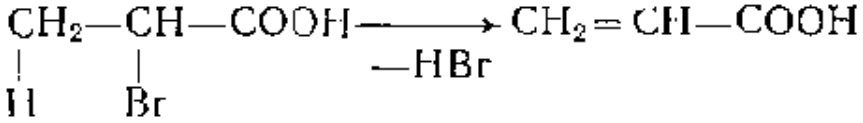
*акрил кислота*

2. β-оксикислоталарни дегидратлаш йўли билан олиш.



*β-оксимой кислота* *кротон кислота*

3. Галоидкислоталарни ишқорнинг спиртли эритмаси таъсирида дегидрогалогенлаш билан олиш.



**Физикавий хоссалари.** Қуйи молекуляр тўйинмаган бир асосли кислоталар ўткир ҳидли суюқликлар бўлиб, сувда яхши эрийди. Юқори молекуляр тўйинмаган кислоталар ҳидсиз қаттиқ моддалардир, улар сувда эримайди. Тўйинмаган кислоталарнинг зичлиги тўйинган кислоталарникига нисбатан юқори бўлади.

**Химиявий хоссалари.** Тўйинмаган кислоталар тўйинган кислоталарга хос химиявий реакцияларга киришади, яъни улар ҳам диссоциланади, тузлар, ангидридлар, галогенангидридлар, амидлар, мураккаб эфирлар ва бошқаларни ҳосил қилади.

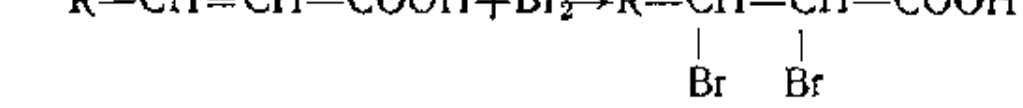
Тўйинмаган кислоталар, одатда, ўшанча сонли углерод атомларига эга бўлган тўйинган кислоталарга қараганда кучли бўлади. Масалан, акрил кислота $CH_2=CH—COOH$ пропион кислота $CH_3—CH_2—COOH$ га нисбатан кучли диссоциланади. Айниқса, тўйинмаган бир асосли α, β-кислоталар кучли бўлади.

Тўйинмаган бир асосли кислоталар молекуласида қўш боғ ёки уч боғ бўлгани учун улар тўйинмаган углеводородларнинг химиявий хоссаларига ўхшаш хоссаларни намоён қилади. Масалан, тўйинмаган кислоталар бириктириш реакцияларига осон киришади.

1. Катализаторлар (Pt, Ni) иштирокида водородни осон бириктириб олади ва тўйинган кислоталарга айланади:

$$R—CH=CH—COOH+H_2\rightarrow R—CH_2—CH_2—COOH$$

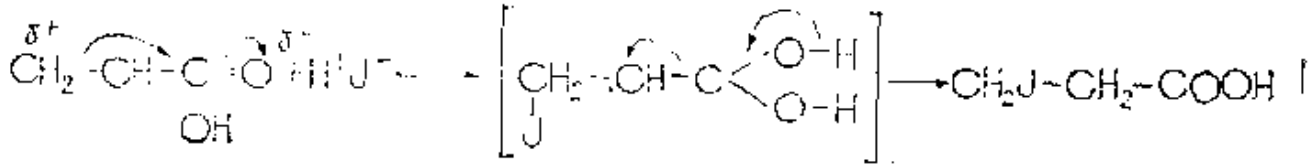
2. Галоген таъсирида тўйинган кислоталарнинг галогенли бирикмалари ҳосил бўлади:



3. Тўйинмаган кислоталарга галогенид кислота бирикиши натижасида галогенкислота ҳосил бўлади:

$$R-CH=CH-COOH+HJ \rightarrow R-\underset{\underset{J}{|}}{CH}-CH_2-COOH$$

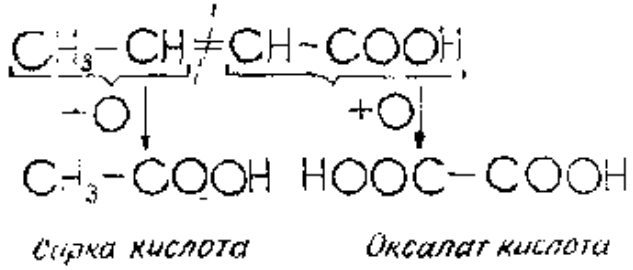
Водород галогенид Марковников қоидасига бўйсунмаган ҳолда бирикади, галоген карбоксил группадан узоқ жойлашган ва нисбатан мусбат заряди углерод атомига боради:



4. Тўйинмаган кислоталар осон оксидланади. Оксидланиш калий перманганатнинг сувли эритмасида ишқор иштирокида эҳтиётлик билан олиб борилса тўйинган диоксикислота ҳосил бўлади:

$$R-CH=CH-COOH+O+HOH \rightarrow R-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-COOH$$

Тўйинмаган кислоталар кучли оксидловчилар таъсирида шиддатли оксидланганда кислотанинг қўш боғи узилиб, молекула иккига ажралади. Натижада, битта бир асосли ва битта икки асосли кислота ҳосил бўлади. Масалан, кротон кислота шиддатли оксидланганда бир асосли сирка ва икки асосли оксалат кислоталар ҳосил бўлади:




Бу реакция муҳим аҳамиятга эга, чунки оксидланиш натижасида ҳосил бўлган кислоталарнинг тузилишига қараб ўрганилаётган тўйинмаган кислота радикалидаги қўш боғнинг ҳолати аниқланади.

### Айрим намояндалари

**Акрил кислота** $CH_2=CH-COOH$ 140°C да қайнайдиган ўткир ҳидли суюқлик, у осон полимерланиб полиакрил кислотани

ҳосил қилади. Акрил кислота ва унинг эфирлари саноатда муҳим аҳамиятга эга. Улардан, асосан, тиниқ пластмассалар ва органик шиша тайёрланади. Акрил кислота эфирлари полимерланганда полиакрилатлар ҳосил бўлади. Полиакрилатларни олиш учун дастлаб бир валентли мис тузлари катализаторлигида ацетиленга цианид кислота таъсир эттирилади. Бунда акрилонитрил ҳосил бўлади:

$$H-C\equiv C-H+H-CN\rightarrow CH_2=CH-C\equiv N$$

*акрилонитрил*

Ҳосил бўлган акрилонитрил этил спирт ва сульфат кислота таъсирида акрил кислотанинг этил эфирига айланади:

$$H_2C=CH-C\equiv N+HOC_2H_5+HOH\rightarrow CH_2=CH-\underset{\displaystyle OC_2H_5}{\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}}+NH_3$$

Ниҳоят, акрил кислотанинг этил эфири полимерланади. Бунда полиакрил кислотанинг этил эфири ҳосил бўлади:

$$nCH_2=\underset{\displaystyle COOC_2H_5}{\underset{|}{CH}}\longrightarrow(-CH_2-\underset{\displaystyle COOC_2H_5}{\underset{|}{CH}}-)_n$$

*полиакрил кислотанинг этил эфири*

**Метакрил кислота** $CH_2=\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}-COOH$ ўткир ҳидли суюқлик бўлиб, 160°C да қайнайди. У +16°C дан паст температурада қаттиқ ҳолатга ўтади. Саноатда метакрил кислотанинг метил эфири — метилметакрилат катта аҳамиятга эга. Метилметакрилат осон полимерланиб полиметилметакрилат ҳосил қилади:

$$nCH_2=\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}-COOCH_3\longrightarrow(-CH_2-\underset{\displaystyle COOCH_3}{\underset{|}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}}}-)_n$$

*полиметилметакрилат*

Полиметилметакрилатдан органик шиша — **плексиглас** тайёрланади. Органик шиша оддий шишага қараганда шаффоф ва мустаҳкам бўлгани учун машинасозлик саноатида, соатсозликда ҳамда медицинада протезлар тайёрлашда кенг ишлатилади.

Бундан ташқари акрил ва метакрил кислоталарнинг пропаргил эфирлари олинган бўлиб, улар биологик актив моддаларни синтез қилишда, медицинада ишлатиладиган полимерлар ҳамда консервантлар олишда жуда қўл келади.

## АЛИФАТИК ИККИ АСОСЛИ КАРБОН КИСЛОТАЛАР

### ТЎЙИНГАН ИККИ АСОСЛИ КАРБОН КИСЛОТАЛАР

Молекуласида иккита карбоксил группа — COOH бўлган ва фақат бирламчи боғ тутган бирикмаларга тўйинган икки асосли карбон кислоталар дейилади. Икки асосли карбон кислоталарнинг *умумий формуласи* $HO—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—R—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—OH$ *бўлиб, энг оддий вакили*

$HO—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—OH$ оксалат кислотадир.

**Номенклатураси.** *Бир асосли карбон кислоталардаги каби икки* асосли кислоталарни аташ учун ҳам эмпирик номлардан фойдаланилади. *Масалан, энг оддий икки асосли кислота* HOOC—COOH биринчи марта оксалатда топилгани учун оксалат кислота деб аталади. Кейинги намояндаси $HOOC—CH_2—COOH$ малон кислота, тўртта углерод сақлаган $HOOC—CH_2—CH_2—COOH$ эса биринчи марта каҳрабодан олингани учун каҳрабо кислота деб юритилади.

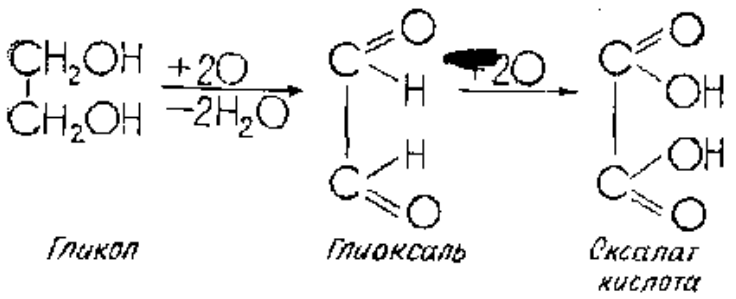
Икки асосли кислоталарни рационал номенклатурага мувофиқ аташ учун икки карбоксил группани бириктириб турувчи икки валентли радикалга мос келадиган тўйинган углеводород номига «дикарбон кислота» сўзлари қўшилади. Масалан, малон кислота метандикарбон кислота, каҳрабо кислота этандикарбон кислота деб юритилади ва ҳоказо.

Халқаро ўринбосарли номенклатура бўйича номлашда икки асосли кислоталарнинг номи тегишли тўйинган углеводородлар номига «дикислота» сўзини қўшиш билан ҳосил қилинади. Масалан, оксалат кислота этандикислота, малон кислота эса пропандикислота деб аталади ва ҳоказо.

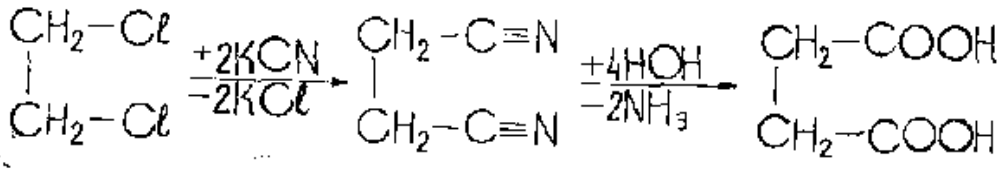
### Табиатда учраши ва олиниш усуллари

*Баъзи бир икки асосли кислоталар ўсимликларда туз ҳолида* учрайди. Шундай дикарбон кислоталар жумласига оксалат, малон *ва каҳрабо кислоталар киради. Саноатда икки асосли кислоталар* синтетик усуллар билан олинади. Бу усуллар бир асосли кислоталарнинг олиниш усулларидан деярли фарқланмайди. Қуйида биз шу усуллардан баъзиларини кўриб чиқамиз.

1. Бирламчи гликолларни оксидлаш билан олиш.



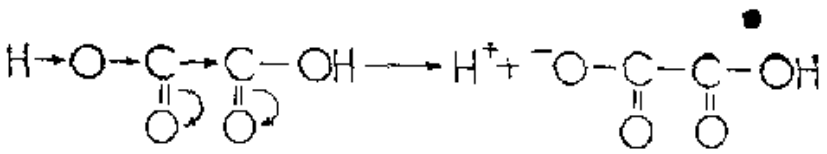

2. Дигалогенли ҳосилалардан динитрилларга ўтиш ва уларни гидролизлаш усули билан дикарбон кислоталар олиш.




**Физикавий хоссалари.** Икки асосли кислоталар рангсиз кристалл моддалар бўлиб, дастлабки намояндалари сувда яхши эрийди, органик эритувчиларда эса ёмон эрийди. Жуфт сонли углерод атомига эга бўлган икки асосли кислоталар ўзининг тоқ сонли углерод атомига эга бўлган қўшни гомологидан юқори температурада суюқланади.

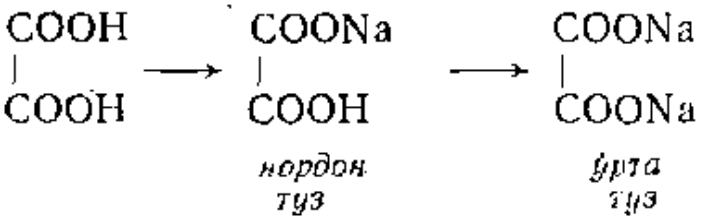
Дикарбон кислоталарнинг молекуляр оғирлиги ортиши билан сувда эрувчанлиги камаяди.

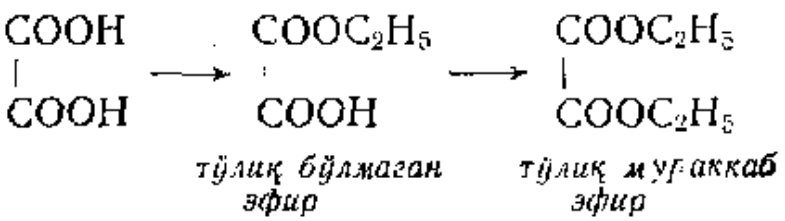
**Химиявий хоссалари.** Тўйинган икки асосли карбон кислоталар бир асосли карбон кислоталарга нисбатан кучлироқ, улар осон диссоциланади. Икки асосли кислоталарнинг осон диссоциланиши иккинчи карбоксил группа кислородининг индуктив эффекти билан тушунтирилади:



Икки асосли кислоталарда карбоксил группаларни бириктириб турувчи углерод атомларининг занжири қанча қисқа бўлса, индуктив эффект шунча кучли бўлади, яъни кислота шунча кучли бўлади. Шу сабабли икки асосли кислоталар орасида энг кучлиси оксалат кислотадир.

Икки асосли карбон кислоталар бир асосли карбон кислоталарга хос барча химиявий реакцияларга киришади. Улар реакцияда молекуласидаги бир ёки иккала карбоксил группаси иштирок этишига қараб, икки қатор ҳосилалар беради:



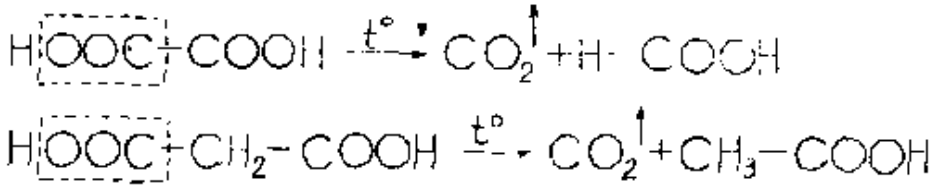




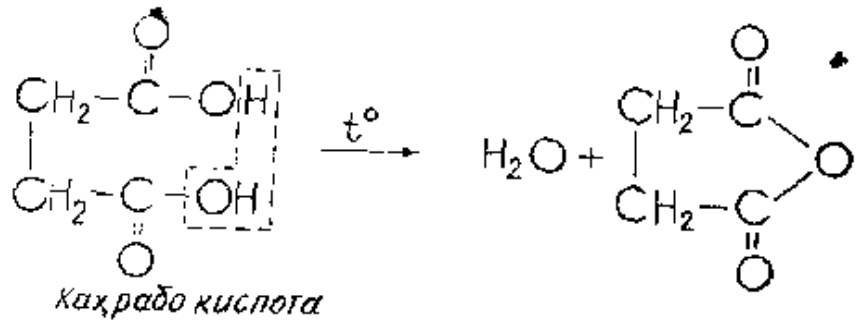
ва бошқалар.

Бундан ташқари, фақат тўйинган икки асосли кислоталар учун хос бўлган реакциялар ҳам мавжуд. Икки асосли кислоталар бир асосли кислоталарга нисбатан турғун эмас. Улар қиздирилганда ё декарбоксилланиш (1), ёки дегидратланиш (2) реакцияларига учрайди.

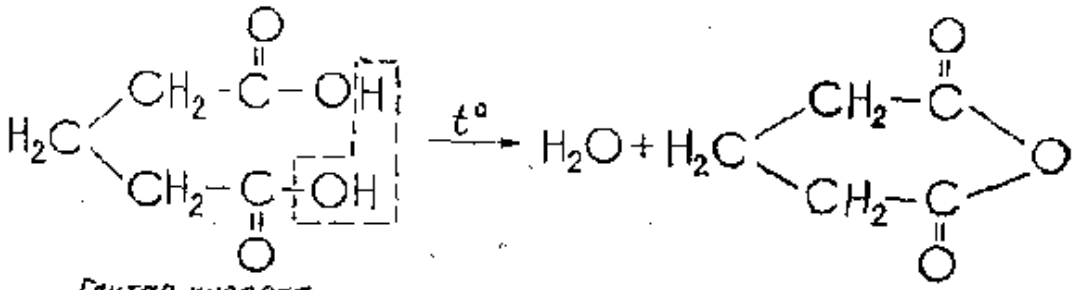
1. Карбоксил группалари ўзаро бевосита боғланган ёки фақат бир углерод атоми билан ажратилган икки асосли кислоталар қиздирилганда карбонат ангидрид ажралиб чиқади ва бир асосли кислоталар ҳосил бўлади:




2. Молекуласида тўртта ва бешта углерод атоми бўлган икки асосли кислоталар қиздирилганда дегидратланиш содир бўлиб, беш ва олти аъзоли циклик ангидридлар ҳосил бўлади:

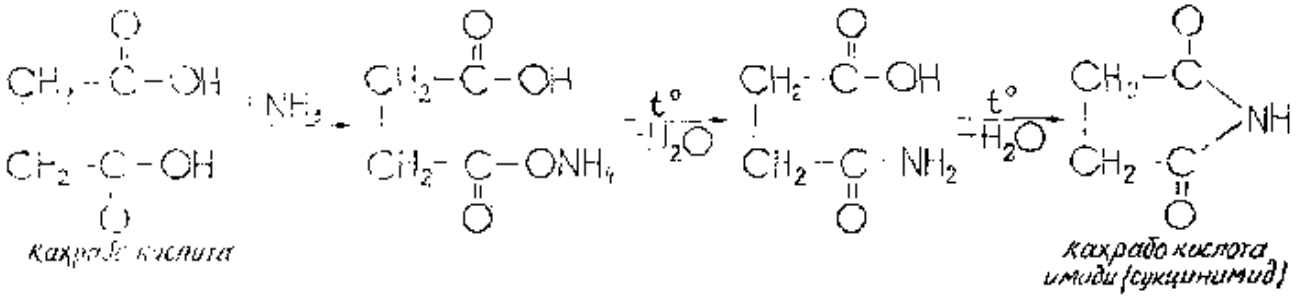



Қаҳрабо кислота

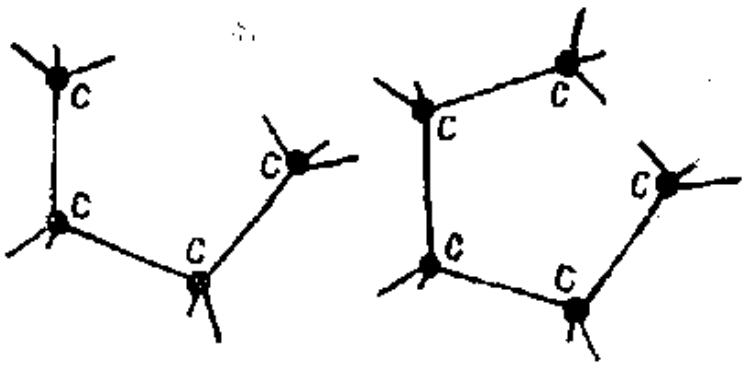



Глутар кислота

Каҳрабо ва глутар кислоталарга аммиак таъсир эттириб, сўнгра қиздирилса циклик имидлар ҳосил бўлади:




Беш ва олти аъзоли циклнинг осонлик билан ҳосил бўлишини қуйидагича тушунтириш мумкин. Маълумки, углерод атомларини бириктирадиган валент кучлари йўналиши орасидаги бурчак 109°28′ га тенг. Шунинг учун тўрт ва беш углерод атомидан ташкил топган занжир тўғри чизиқда жойлашмай, жуда эгилиб ярим ҳалқа ва ҳалқа шаклига яқинлашади (46-расм). Шунга кўра, каҳрабо ва глутар кислота карбоксилларининг гидроксил группалари фазода бир-бирига жуда яқин жойлашган ва қиздирилганда сув ажралиши осон кечади.



*46-расм.* Тўрт ва беш аъзоли занжирларнинг тузилиш схемаси.

Беш ва олти аъзоли ҳалқалар, одатда, жуда барқарор бўлади, чунки беш аъзоли ҳалқаларда валент кучларидан ҳосил бўлган бурчаклар «нормал» 109°28′ ли бурчакларга яқин бўлади. Олти аъзоли ҳалқаларнинг барқарор бўлишига сабаб, илгари кўриб ўтилганидек, бу ҳалқаларни ташкил қилган углерод атомларининг бир текисликда ётмаслигидир.

## Айрим намояндалари

**Оксалат кислота** HOOC—COOH ўсимликларда туз ҳолида кўп учрайди. Айрим патологик ҳолатларда одам сийдигида кальций оксалат кристаллари пайдо бўлади. Саноатда оксалат кислота, асосан чумоли кислотасининг натрийли ёки калийли тузидан олинади.

Сувсиз оксалат кислота ўзининг суюқланиш температурасида парчаланиб CO, $CO_2$ ва $H_2O$ ҳосил қилади. Парчаланиш икки босқичда содир бўлади. Биринчи босқичда $CO_2$ ажралиб чиқиб, окса-

лат кислота бир асосли чумоли кислотасига айланади; иккинчи босқичда эса чумоли кислотаси сув ва углерод (II)-оксидга ажралади:

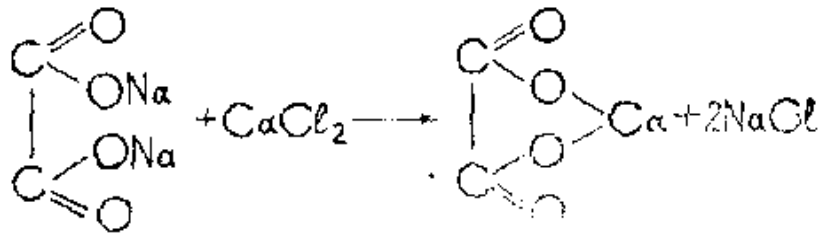
$$HOOC—COOH \rightarrow CO_2 + H—COOH$$

$$H—COOH \rightarrow CO + H_2O$$

Оксалат кислота осон оксидланади, натижада, карбонат ангидрид ва сув ҳосил бўлади:

$$HOOC—COOH \xrightarrow{+O} 2CO_2 + H_2O$$

Шу сабабли у кўпинча қайтарувчи сифатида ишлатилади. Оксалат кислота ва унинг тузлари одатда кальций катиони ($Ca^{+2}$) билан аниқланади:

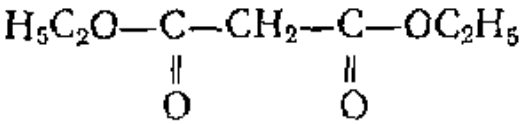


Ҳосил бўлган кальций оксалат чўкмаси сирка кислотада эримайди, бироқ минерал кислоталар (HCl, $HNO_3$) да осон эрийди.

Оксалат кислота металл ва ёғоч буюмларга жило беришда, уран элементини тозалашда, тўқимачиликда ва чарм саноатида кенг кўламда ишлатилади.

**Малон кислота ва малон эфир.** Малон кислота кристалл модда, 130°С да суюқланади. Қиздирилганда осон парчаланиб бир асосли кислота ва карбонат ангидридга айланишини аввал кўриб ўтган эдик (314-бетга қ.).

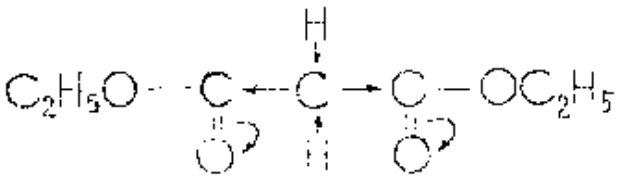
Малон кислотанинг кўпгина ҳосилалари маълум бўлиб, улар орасида кўп ишлатиладигани малон кислотанинг диэтил эфиридир:



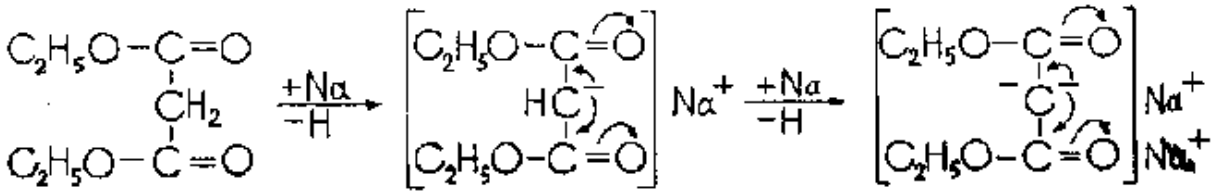
Бу эфир кўпинча малон эфир деб юритилади. Малон эфир мева ҳидини эслатувчи хушбўй суюқлик, 199°С да қайнайди. Малон эфир кучли реакцион қобилиятли бирикма, унинг асосида нормал ва изотузилишга эга бўлган бир ва икки асосли карбон кислоталар синтез қилиш мумкин. Малон эфирнинг химиявий реакциялари унинг қуйидаги икки химиявий хоссасига асосланган:

1. Малон эфир молекуласидаги метилен группанинг водород

атомлари жуда қўзғалувчан. Бу метилен группа ҳар икки томондан карбонил группа билан бирикканлиги билан тушунтирилади. Карбонил группаларнинг кислород атомлари электрон булутларни ўзига қуйидаги схема бўйича тортиши натижасида метилен группадаги С—Н боғи кучсизланиб, водород атомларининг ионланишига имконият туғилади:



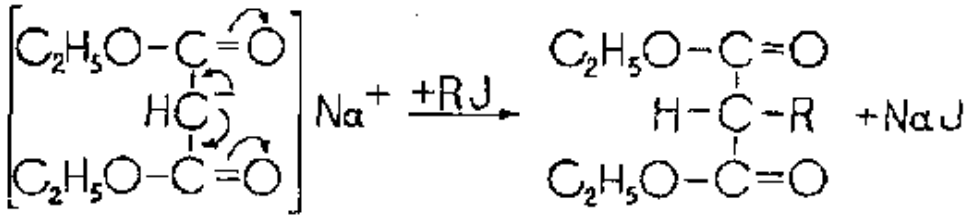
Шунинг учун метилен группанинг водород атомларини бошқа атом ва атомлар группасига осонликча алмаштириш мумкин. Масалан, натрий метали таъсиридан водороднинг аввало бир, сўнгра икки атоми натрий билан ўрин алмашиниб, натриймалон эфир ва динатриймалон эфир ҳосил бўлади:



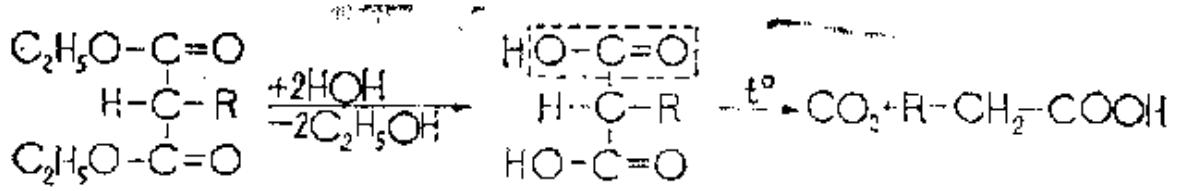
*Натриймалон эфир* *Динатриймалон эфир*

Бу бирикмаларда манфий заряд фақат ўртадаги углерод атомига тегишли бўлмай, балки қўшни атомларга ҳам, жумладан, карбонил группанинг кислород атомларига ҳам тегишлидир. Шунинг учун ҳам юқорида келтирилган формулаларда натрий ионлари ўртадаги углерод атоми билан бириккан ҳолда эмас, балки бутун молекула билан бириккан ҳолда тасвирланган.

Натрий- ва динатриймалон эфирларга галоидалкиллар таъсир эттириб, моно- ҳамда диалкилмалон эфирлар ҳосил қилиш мумкин:



2. Моно- ва диалкилмалон эфирлар гидролизланганда икки асосли кислота, яна қиздирилганда эса бир асосли кислота ҳосил бўлади:



Агар натриймалон эфирдаги натрий нормал радикалга алмаштирилса нормал тузилишли кислоталар, бошқа ҳолларда эса изотузилишга эга бўлган карбон кислоталар ҳосил бўлади.

Агар натриймалон эфирга галоидалкиллар эмас, балки галоидкислоталар (масалан, $Cl—CH_2—COOH$) таъсир эттирилиб, олинган маҳсулот юқоридаги каби гидролизланса ва декарбоксилланса, у ҳолда икки асосли кислоталар ҳосил бўлади.

*Малон эфир фармацевтикада турли хил доривор моддаларни синтезлашда, жумладан барбитал олишда қўлланилади.*

**Каҳрабо кислота** $HOOC—CH_2—CH_2—COOH$ табиатда кенг тарқалган икки асосли кислоталардан бири бўлиб, каҳрабода, қўнғир кўмирда, кўпгина ўсимликларда, айниқса, хом мевалларда бўлади. Шунинг учун ҳам саноатда каҳрабо кислота каҳрабони қуруқ ҳайдаш натижасида олинади.

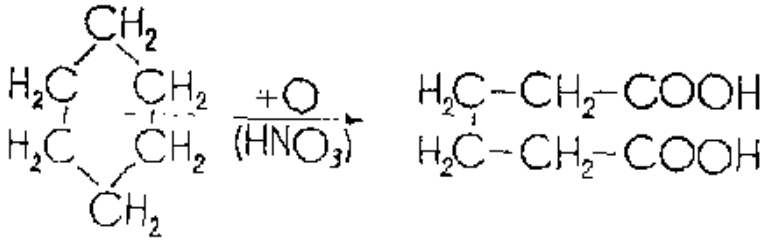
Каҳрабо кислота қаттиқ кристалл модда бўлиб, қиздирилганда осонлик билан сув ажратади ва циклик каҳрабо ангидридга айланади (314-бетга қ.).

Каҳрабо кислотадан сукцинимид (каҳрабо кислота имиди), пирролидин, пиррол каби бирикмаларни синтезлаш мумкин.

**Глутар кислота** $HOOC—CH_2—CH_2—CH_2—COOH$ кристалл модда бўлиб, 97,5°С да суюқланади. У қиздирилганда осонлик билан сув йўқотади ва 56°С да суюқланувчи глутар ангидрид ҳосил қилади (314-бетга қ.).

**Адипин кислота** $HOOC—(CH_2)_4—COOH$ оқ кристалл модда бўлиб, ёғларнинг оксидланиши натижасида ҳосил бўладиган бирикмалар таркибида учрайди.

Саноатда адипин кислота циклогексанни оксидлаб олинади:

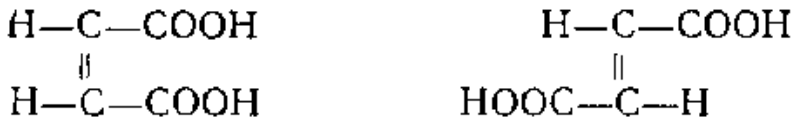


Адипин кислота муҳим синтетик тола — н е й л о н олишда ҳамда турли хил пластмассалар олишда кенг қўлланилади. Адипин кислотадан озиқ-овқат саноатида лимон кислота ва вино кислота ўрнида фойдаланилади.

## ТЎЙИНМАГАН ИККИ АСОСЛИ КАРБОН КИСЛОТАЛАР

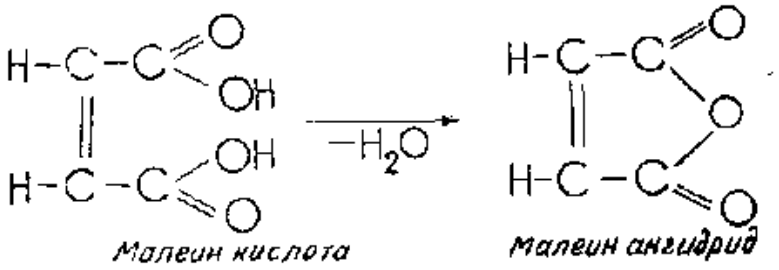
Радикалида тўйинмаган углеводород қолдиғи сақлаган икки асосли кислоталар тўйинмаган икки асосли карбон кислоталар дейилади. Тўйинмаган икки асосли карбон кислоталарнинг энг оддий намояндаси этилендикарбон кислотадир: $HOOC—CH=CH—COOH$

Этилендикарбон кислота икки геометрик изомерлар кўринишида бўлади:



*цис*-изомер *транс*-изомер

Бу икки хил кўринишдаги кислоталар маълум бўлиб, улар малеин (*цис*-изомер) ва фумар (*транс*-изомер) кислота деб аталади. Бу иккала кислота бир-биридан ангидрид ҳосил қилиш ёки қилмаслиги жиҳатидан фарқланади. Малеин кислотада карбоксил группалар қўш боғ текислигининг бир томонида жойлашганлиги сабабли қиздирилганда осонлик билан сув ажратиб чиқаради ва малеин ангидрид ҳосил қилади:



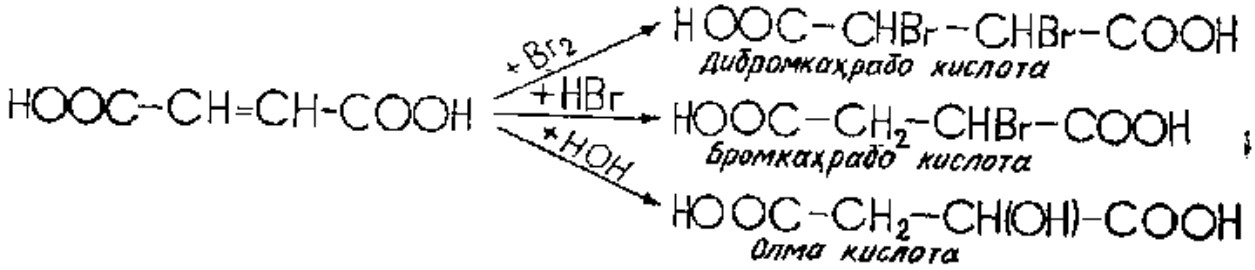
*Малеин кислота* *Малеин ангидрид*

Фумар кислотада карбоксил группалар қўш боғ текислигининг турли томонида жойлашган, шу сабабли сув ажралиб чиқмайди ва ангидрид ҳосил қилмайди. Фумар кислота кўпгина ўсимликларда, айниқса, қўзиқоринда кўп учрайди. Бу 287—288°С да суюқланадиган кристалл модда бўлиб, сувда ёмон эрийди.

Малеин кислота табиатда учрамайди, у саноатда бензол ёки нафталинни катализатор ёрдамида ҳаво кислороди билан оксидлаб олинади. Малеин кислота беқарор бўлиб, 150°С да суюқланади, сувда яхши эрийди.

Малеин кислота турли катализаторлар (масалан, йод ва нитрит кислота) иштирокида барқарор фумар кислотага айланади.

Фумар ва малеин кислоталар тўйинган дикарбон кислоталардаги карбоксил группаларга хос бўлган икки қатор тузлар, эфирлар, амидлар, хлорангидридлар ва ҳоказолар ҳосил қилади ҳамда тўйинмаган углеводородларга хос бириктириб олиш, оксидланиш каби реакцияларга киришади:



*Дибромянтарная кислота* *Бромянтарная кислота* *Яблочная кислота*

## АРОМАТИК КИСЛОТАЛАР

Ароматик углеводородларнинг бензол ҳалқасидаги бир ёки бир неча водород атомларининг бир ёки бир неча карбоксил группага алмашиниши натижасида ҳосил бўладиган бирикмалар ароматик кислоталар дейилади. Масалан, бензол молекуласидаги битта водород атоми карбоксил группага алмаштирилса бензой кислота ҳосил бўлади:



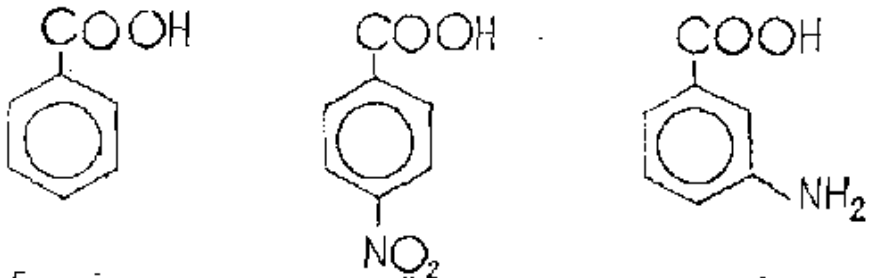

*Бензол* *Бензой кислота*

Ароматик кислоталар карбоксил группанинг сонига кўра бир, икки ва кўп асосли бўлади. Бу бобда биз фақат бир ва икки асосли ароматик кислоталар билан танишиб чиқамиз.

### БИР АСОСЛИ АРОМАТИК КИСЛОТАЛАР

Бир асосли ароматик кислоталарда бензол ҳалқаси билан битта карбоксил группа бевосита боғланган бўлади. Уларнинг энг оддий намояндаси бензой кислота $C_6H_5$—COOH дир.

Ароматик кислоталарнинг номи уларнинг биринчи вакили бензой кислотанинг номидан ҳосил қилинади. Бунда аввал алмашинган группанинг ҳолати ва номи аталиб, сўнгра «бензой кислота» сўзи қўшиб ўқилади. Масалан:




*Бензой кислота* *п-нитробензой кислота* *м-аминобензой кислота*

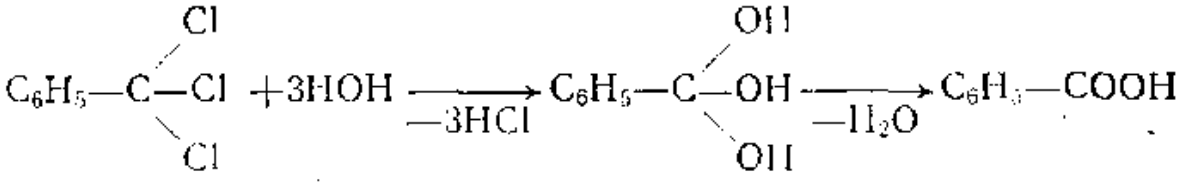
Карбоксил группаси ён занжирда бўлган кислоталар арилалифатик кислоталар деб қаралади. Бу хил кислоталарни аташда *алифатик қатор кислота номидан келиб чиқилади*. Масалан, $C_6H_5$—$CH_2$COOH фенилсирка кислота дейилади.

Кўпчилик ароматик кислоталар эмпирик ном билан аталади.

### Олиниш усуллари

Бир асосли ароматик кислоталар табиатда ўсимлик смолаларида эркин ҳолда ва мураккаб эфир кўринишида учрайди. Шунинг

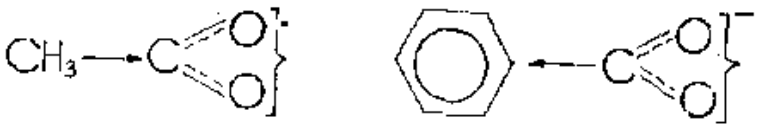
учун ҳам дастлаб бензой кислота ўсимлик смолаларини ҳайдаш усули билан олинган. Ҳозирги вақтда ароматик кислоталар синтезлаш усули билан олинади. Бир асосли ароматик кислоталарни алифатик кислоталарни олишда қўлланилган усуллар билан синтезлаш мумкин. Масалан, бензотрихлоридни $C_6H_5—CCl_3$ гидролизлаш ёки бензол гомологларини оксидлаш билан олиш мумкин (171-бетга қ.):



**Физикавий хоссалари.** Бир асосли ароматик кислоталар суюқланиш температураси 100°С дан юқори бўлган рангсиз кристалл моддалардир. Улар совуқ сувда қийин, иссиқ сувда осон эрийди, спирт, эфир, бензол каби органик эритувчиларда яхши эрийди. Қуйи кислоталар сув буғи билан бирга ҳайдалади.

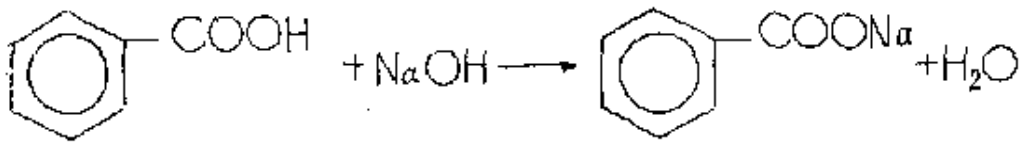
**Химиявий хоссалари.** 1. Карбоксил группа реакциялари. Одатда *ароматик кислоталар алифатик кислоталарга нисбатан кўпроқ даражада диссоциланган бўлади*, яъни алифатик кислоталарга нисбатан ароматик кислоталар кучли кислоталар ҳисобланади. Бунинг сабаби бензол ҳалқасининг таъсири туфайлидир.

Кислоталарнинг диссоциланиши натижасида ҳосил бўлган карбоксилат анионлардан ароматик кислотанинг аниони алифатик кислота анионига нисбатан турғунроқ бўлади. Бу электроноакцептор фенил группанинг таъсири билан тушунтирилади:

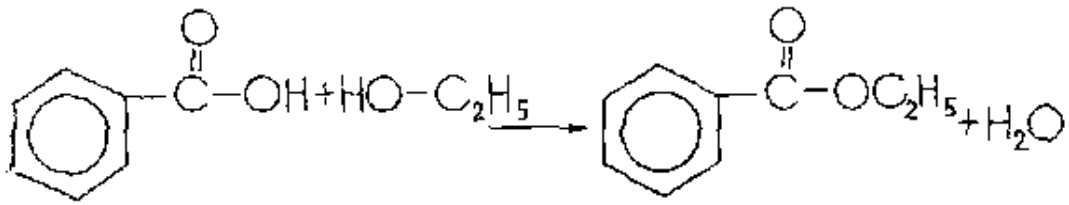


Бу турғунлик водород ионининг ажралиб чиқишини осонлаштиради.

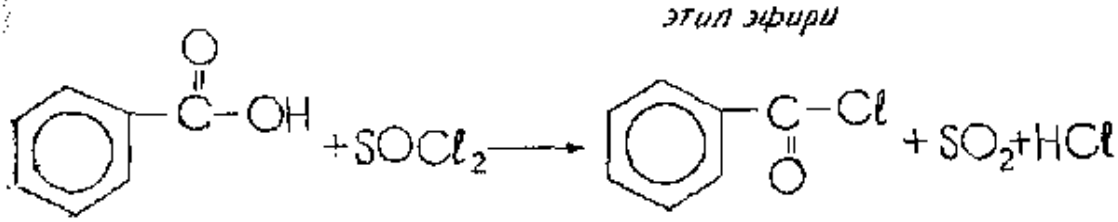
Ароматик бир асосли кислоталар алифатик кислоталар каби асослар билан реакцияга киришиб тузлар, спиртлар билан реакцияга киришиб мураккаб эфирлар, тионил хлорид, фосфор (III) ва (V)-хлоридлар билан эса хлорангидридлар ҳосил қилади:



*Натрий бензоат*

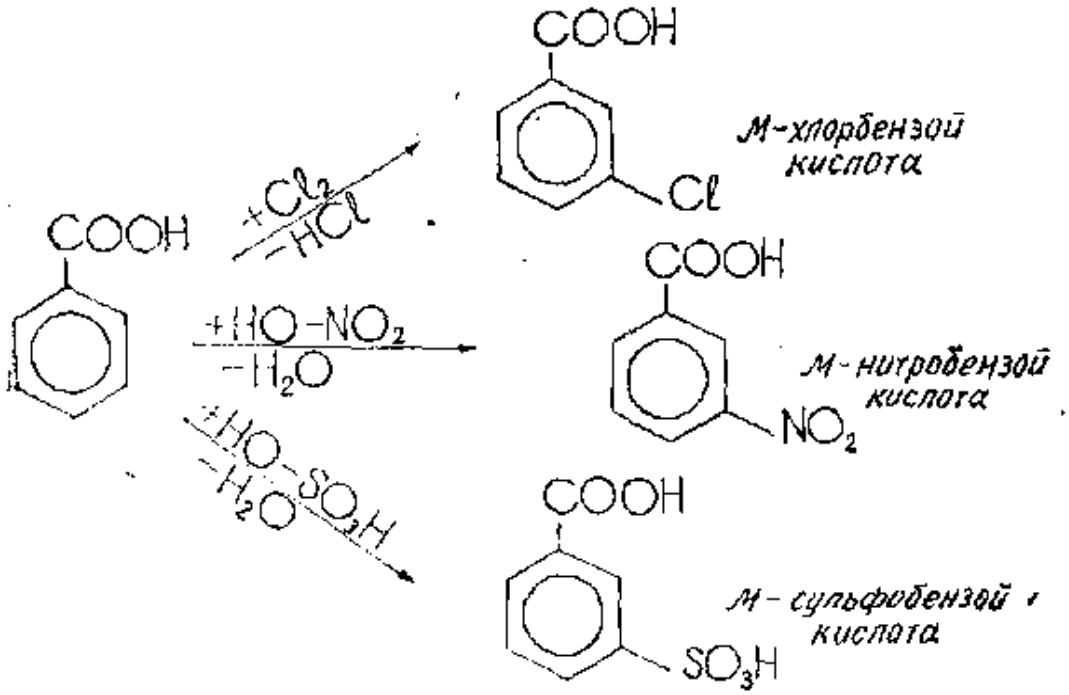


*Бензой кислотанинг этил эфири*

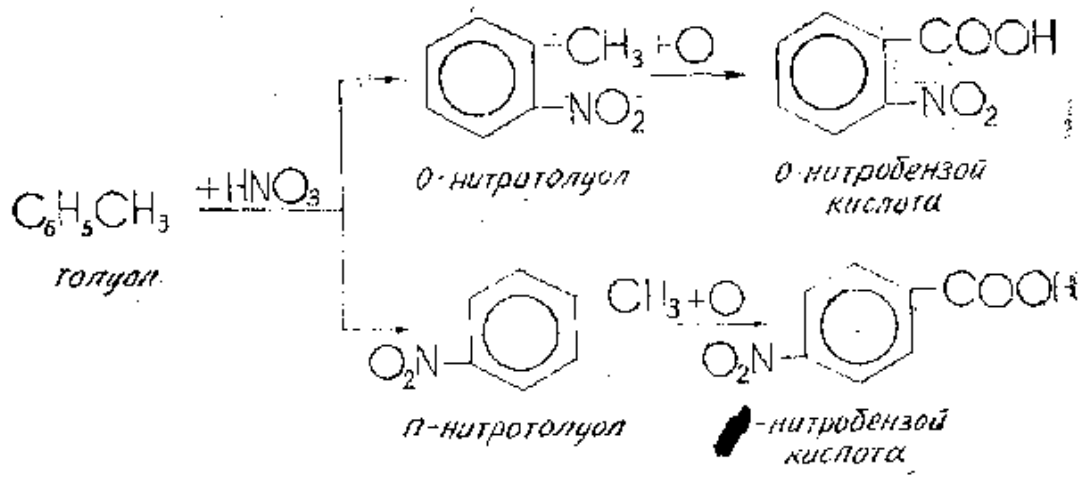


*Бензоил хлорид*

**2. Бензол ҳалқасидаги электрофил ўрин олиш реакциялари. Ароматик кислоталарда ароматик ҳалқанинг мавжудлиги туфайли улар $S_E$ реакцияларга киришади. Аммо бу реакциялар қийинчилик билан боради ва ўринбосарлар, асосан: *мета*- ҳолатга йўналади. Бунинг сабаби карбоксил группанинг электроноакцептор ўринбосар эканлигидалигини энди биз биламиз. Масалан:**




*Орто*- ва *пара*- изомерларни олиш керак бўлса, масалан, *орто*- ва *пара*- нитробензой кислоталарни олиш керак бўлса, аввал толуолни нитролаб *орто*- ва *пара*- нитротолуоллар олинади. Кейин улар оксидланса *орто*- ва *пара*- нитробензой кислоталар ҳосил бўлади:




*Ароматик кислота* ҳалқасидаги водород атоми аминогруппага алмаштирилса аминобензой кислоталар ҳосил бўлади:

$$C_6H_5—COOH \rightarrow H_2N—C_6H_4—COOH$$

Амалда аминобензой кислотанинг ҳар учала: *орто-*, *мета-* ва пара- изомерларини тегишли нитробензой кислоталарни қайтариш йўли билан олинади:

$$C_6H_4(NO_2)\ COOH + 6H \rightarrow C_6H_4(NH_2)COOH + 2H_2O$$

Ароматик кислота ҳалқасидаги водород атомининг гидроксил группага алмашиниши натижасида фенолокислоталар ҳосил бўлади:

$$C_6H_5—COOH \rightarrow C_6H_4(OH)COOH$$

3. Бензол ҳалқасини водород билан тўйинтириш. Ароматик кислоталарнинг бензол ҳалқасини гидрогенлаш ароматик углеводородларни гидрогенлашга қараганда осон. Гидрогенланганда шароитга қараб бензол ядросига тўртта ёки олтита водород атоми бирикиши мумкин:

$$C_6H_5—COOH + 4H \rightarrow C_6H_9—COOH + 2H \rightarrow C_6H_{11}—COOH$$

*тетрагидробензой кислота* — *гексагидробензой кислота*

## Айрим намояндалари

**Бензой кислота** $C_6H_5—COOH$ 121,5°С да суюқланувчи, ҳидсиз кристалл модда, осон сублиматланади. Совуқ сувда ёмон, иссиқ сувда эса яхши эрийди. Спирт ва эфирда жуда осон эрийди. Бензой кислота табиатда перуан ва толуан малҳамлари таркибида, айниқса, бензой смоласи таркибида боғланган ҳолда (12—18%) учрайди.

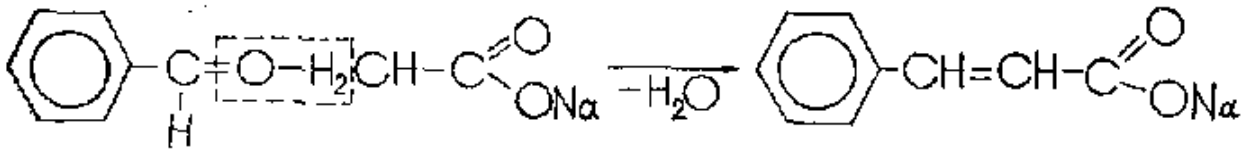
Бензой кислота, асосан, толуолни оксидлаб ёки фтал кислотани декарбоксиллаб олинади. Бензой кислота антисептик хоссага эга, шунинг учун фармацияда суртма дорилар тайёрлашда ишлатилади. Шунингдек, бензой кислота саноатда бўёқлар синтез қилишда ҳамда озиқ-овқат маҳсулотларини консервалашда ишлатилади.

Бензой кислота шиллиқ пардага кучли таъсир этади ва йўталтиради. Шунинг учун ҳам уни ичилмайди, балки сиртга ишлатиладиган дори сифатида қўлланилади.

Медицинада бензой кислотанинг натрийли тузи — натрий бензоат катта аҳамиятга эга.

**Натрий бензоат** (Natrium benzoicum) $C_6H_5$—COONa соф бензой кислотадан фарқли равишда шиллиқ пардаларга кучли таъсир этмайди. Натрий бензоат медицинада балғам кўчирувчи, ревматизмни даволовчи ва кучсиз сийдик ҳайдовчи восита сифатида ишлатилади. Бундан ташқари, у медицинада ишлатиладиган баъзи бир қўш тузлар (масалан кофеин билан қўш туз) олишда қўлланилади.

**Долчин кислота** ёки β-фенилакрил кислота $C_6H_5$—$\overset{\beta}{C}H=\overset{\alpha}{C}H$—COOH тўйинмаган бир асосли кислоталар ичида энг муҳимидир. *У табиатда перуан ва толуан малҳамлари таркибида мураккаб* эфир ҳолида учрайди ва улардан ажратиб олиниши мумкин. Долчин кислота ҳозирги вақтда синтетик усул билан Перкин реакцияси ёрдамида *олинади. Бунинг учун бензальдегид сирка ангидрид ишт*рокида натрий ацетат билан конденсатланади:



Долчин кислота, бошқа кўпчилик тўйинмаган кислоталар каби, *цис-* ва *транс-* изомерлар кўринишида учрайди:



*цис*-изомер



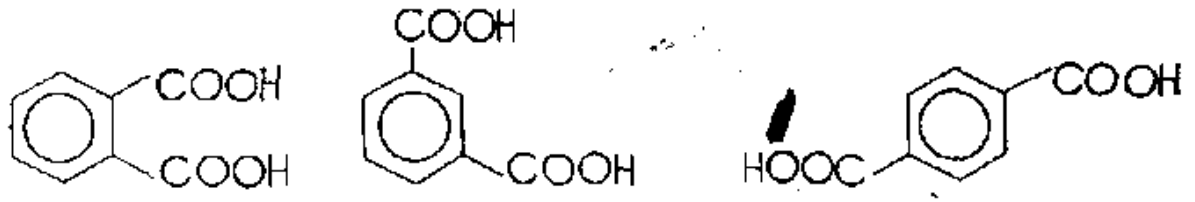
*транс*-изомер

Табиий манбалардан ажратиб олинган ёки юқоридаги усул билан синтезланган долчин кислота *транс*-изомердир. Бу изомер совуқ сувда жуда кам эрийди, ҳайдалганда стирол ва карбонат ангидридга ажралиб кетади. *Цис-* изомер аллодолчин кислота деб аталади ва у кокаин алкалоидини ажратиш жараёнида қўшимча маҳсулот сифатида олинган.

Долчин кислотанинг саноатда аҳамияти катта. Чунончи унинг метил, бензил эфирлари ҳидли моддалар сифатида ишлатилади.

## ИККИ АСОСЛИ АРОМАТИК КИСЛОТАЛАР

Ароматик икки асосли кислоталар таркибида иккита карбоксил группа бўлиб, улар бевосита бензол ҳалқасига боғланган бўлади. Карбоксил группаларнинг ўзаро жойланишига қараб, икки асосли ароматик кислоталар *о-, м- ва п-* изомерлар ҳолида бўлади:




*Фтал кислота (о-изомер)* *Изофтал кислота (м-изомер)* *Терефтал кислота (п-изомер)*

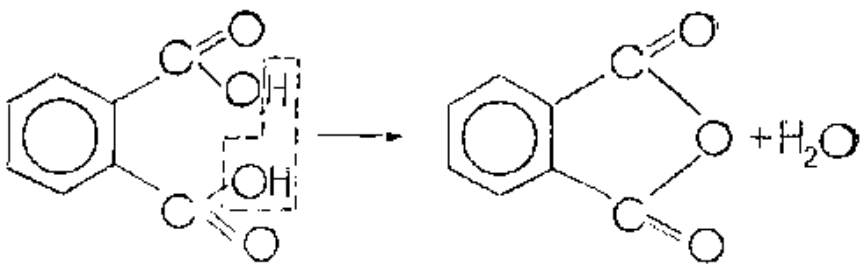
### Олиниши

Ароматик икки асосли кислоталар ҳалқада жойлашган иккита алкил группаси бор ароматик углеводородларни оксидлаш йўли билан олинади. Бундан ташқари баъзи бир изомерлар ўзига хос усул билан олинади. Масалан, фтал кислота саноатда нафталинни оксидлаб олинади (188-бетга қ.).

**Физикавий ва химиявий хоссалари.** Ароматик икки асосли кислоталар органик эритувчиларда эрийдиган, совуқ сувда ёмон эрийдиган кристалл моддалардир. Улар алифатик икки асосли карбон кислоталар каби реакцияларга киришади: ишқорлар билан реакцияга киришиб нордон ва ўрта тузлар, тионил хлорид билан — тўлиқ бўлмаган ва тўлиқ хлорангидридлар, спиртлар билан реакцияга киришиб тўлиқ бўлмаган ва тўлиқ мураккаб эфирлар, аммиак билан — тўлиқ бўлмаган ва тўлиқ амидлар ҳосил қилади ва ҳоказо. Бундан ташқари, ароматик икки асосли кислоталар бензол ҳалқаси ҳисобига ҳам электрофил ўрин олиш реакцияларига киришади.

Ароматик икки асосли кислоталарнинг энг муҳим намояндалари — фтал ва терефтал кислоталардир.

**Фтал кислота** қиздирилганда бир молекула сув ажратиб фтал ангидридга айланади:




Фтал ангидрид 132°С да суюқланадиган игнасимон кристалл. Қиздирилганда сублиматланиш хоссасига эга. Фтал ангидрид феноллар билан конденсатланиб **фталеинлар** ҳосил қилади. Қатор фталеинлар бўёқ моддалар сифатида қўлланилади (393-бетга қ.).

Фтал кислотанинг диметил, диэтил ва дибутил эфирлари **репеллентлар** сифатида бурга ва чивинларга қарши ишлатилади.

**Терефтал кислота** 300°С да суюқланмай туриб ҳайдаладиган аморф кукун модда, ангидрид ҳосил қилмайди. Терефтал кислота ва этиленгликол ҳосил қилган полиэфирларидан сунъий тола — **лавсан** ишлаб чиқарилади. Лавсанни (терилепни) олиш учун терефтал кислота ва этиленгликолни поликонденсатланиш реакциясига киритилади:

$$n\,[HO-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-C_6H_4-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH+HO-CH_2-CH_2-OH+....] \rightarrow$$

$$\rightarrow [....-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-C_6H_4-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-CH_2-CH_2-O-...]_n + 2nH_2O$$

## XI боб. КАРБОН КИСЛОТАЛАРНИНГ ФУНКЦИОНАЛ ҲОСИЛАЛАРИ

### МУРАККАБ ЭФИРЛАР $R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OR'$

Мураккаб эфирлар карбоксилдаги водород атоми радикалга алмашинган кислоталар ҳосиласи деб қаралиши мумкин:

$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH \rightarrow R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OR'$$

Шунингдек, мураккаб эфирлар гидроксилдаги водород атоми кислота қолдиғига алмашинган спирт ҳосилалари деб қаралиши мумкин:

$$R'-OH \rightarrow R'-O-\underbrace{\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R}$$

*кислота қолдиғи*

Ниҳоят, мураккаб эфирлар кислота ва спирт ангидридлари деб қаралиши мумкин:

$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH+HOR' \xrightarrow{-H_2O} R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OR'$$

Мураккаб эфирлар ҳам органик (а), ҳам анорганик (б) кислоталардан ҳосил бўлиши мумкин:

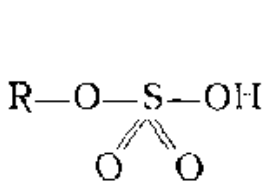
а) $C_2H_5—OH + HO—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—CH_3 \rightleftarrows H_2O + C_2H_5—O—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—CH_3$

*сирка кислота* — *сирка кислотанинг этил эфири*

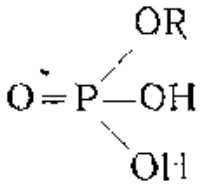
б) $C_2H_5—OH + HO—\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{S}}—OH \rightleftarrows H_2O + C_2H_5—O—\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{S}}—OH$

*сульфат кислота* — *сульфат кислотанинг этил эфири*

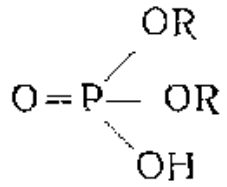
Икки ва уч негизли анорганик кислоталар нордон ва ўрта эфирлар ҳосил қилади. Кислота хоссаларини намоён қилувчи функционал группали мураккаб эфирлар нордон эфирлар дейилади, масалан:



*моноалкил сульфат, нордон мураккаб эфир*

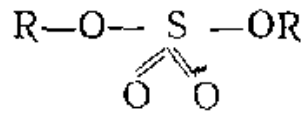


*моноалкил фосфат, нордон мураккаб эфир*

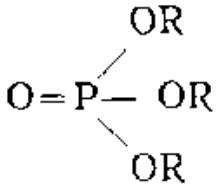


*диалкил фосфат, нордон мураккаб эфир*

Кислоталар спиртлар билан бирикканда функционал группаларининг ҳаммаси сарфланган бўлса, бундай мураккаб эфирлар ўрта эфирлар дейилади, масалан:



*диалкил сульфат, ўрта мураккаб эфир*



*триалкил фосфат, ўрта мураккаб эфир*

**Номенклатураси.** Мураккаб эфирлар, кўпинча, тегишли кислота ва спиртларнинг номи билан аталади. Масалан,

$$C_2H_5—O—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—CH_3$$

сирка кислотанинг этил эфири ёки этилацетат (сирка кислотанинг латинча — Acidum aceticum номидан олинган), $H—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—OCH_3$

чумоли кислотасининг метил эфири ёки метилформиат (чумоли кислотасининг латинча — Acidum formicum номидан олинган) деб аталади.

ИЮПАК кўрсатмаларига кўра мураккаб эфирларнинг номи спирт радикали номи билан «оат» қўшимчаси қўшилган кислота номидан ҳосил қилинади. Масалан, $H—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—OCH_3$ **метилметаноат,** $CH_3—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—OC_2H_5$ **этилэтаноат,** $C_3H_7—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—OC_3H_7$ пропилбутаноат деб аталади.

## Табиий манбалари ва олиниш усуллари

Мураккаб эфирлар табиатда жуда кенг тарқалган бўлиб, ўсимлик ва ҳайвонлар ҳаётида муҳим роль ўйнайди. Улар гул ва меваларнинг *ҳушбўй ёқимли ҳидларини белгилайди, инсон ҳаёти учун* муҳим бўлган ёғлар ҳам мураккаб эфирлардир.

Қуйида мураккаб эфирлар олишнинг бир неча синтетик усулларини кўриб чиқамиз:

1. **Спирт ва кислотани ўзаро таъсир эттириш йўли билан мураккаб эфирлар олиш.** Бу реакция этерификация (латинча aether — эфир) реакцияси дейилади:

$$R—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—OH+HO—R' \rightarrow R—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—OR'+H_2O$$

Этерификация реакцияси қайтар реакциядир. Реакция бошлангандан кейин маълум вақт ўтгач, мувозанат қарор топади. Реакция унумини ошириш учун ҳосил бўлган сув ёки эфирни ҳайдаш билан реакция сферасидан чиқариш ёки дастлаб олинган моддалардан бирини ортиқча олиш керак.

Мураккаб эфир ҳосил бўлишида ажралиб чиқадиган сувнинг кислороди қайси гидроксил группадан (спиртданми ёки кислотаданми) ажралиб чиқади деган масалани ҳал қилиш учун «нишонланган атомлар» (изотоплар) ёрдамида тажрибалар ўтказилади. Бунда органик кислота молекуласида кислороднинг $O^{18}$ изотопи бор метил спирт билан реакцияга киритилди:

$$R—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—OH+HO^{18}—CH_3 \rightarrow R—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—O^{18}—CH_3+H_2O$$

*Текширишлар ҳосил бўлган мураккаб эфирда оғир кислород* мавжудлигини кўрсатди. Шундай қилиб, **органик кислота билан спирт этерификация реакциясига киришганда органик кислотадан гидроксил группа, спиртдан эса водород атоми ажралиб чиқар экан.**

Галогенводород кислоталарнинг, шунингдек сульфат, нитрат каби кучли анорганик кислоталарнинг мураккаб эфирлари кислотадан водород, спиртдан эса гидроксил ажралиши билан ҳосил бўлади:

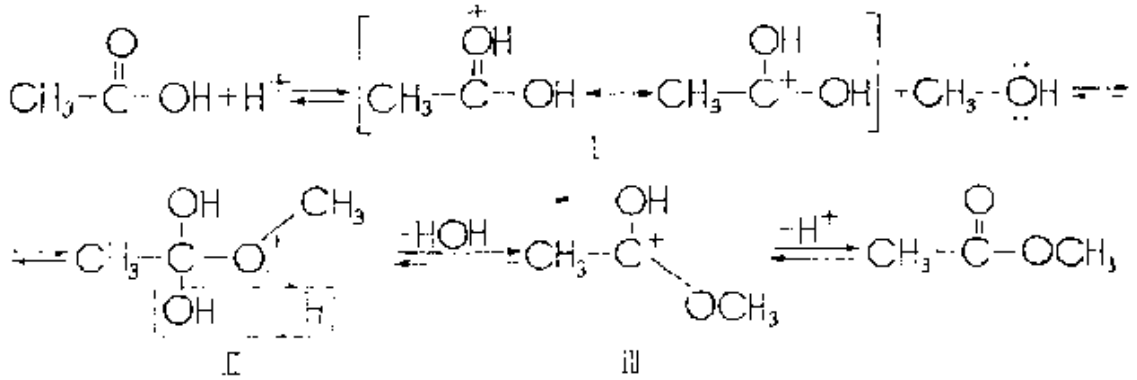
$$R—OH+HCl\rightarrow R—Cl+H_2O$$

$$R—OH+HO—\underset{\underset{O}{\overset{\|}{O}}}{\overset{\underset{O}{\overset{\|}{O}}}{S}}—OH\rightarrow RO—\underset{\underset{O}{\overset{\|}{O}}}{\overset{\underset{O}{\overset{\|}{O}}}{S}}—OH+H_2O$$

Карбон кислоталардаги карбонил группа жуда суст активликка эга бўлгани сабабли этерификация реакцияси катализаторлар иштирокисиз жуда секин кечади. Этерификация реакцияси катализаторлар — водород ионлари иштирокида тезлашади. Шунинг учун реакцион аралашмадан қуруқ водород хлорид гази ўтказилади ёки, кўпинча, реакцион аралашмага концентрланган сульфат кислота қўшилади.

Сульфат кислота ёки водород хлорид фақат катализатор сифатида эмас, балки сувни бириктириб олувчи модда сифатида ҳам таъсир қилади, натижада, қайтар реакциянинг химиявий мувозанати мураккаб эфир ҳосил бўлиш томонга силжийди.

Водород протони катализаторлигида сирка кислота билан метанолдан мураккаб эфир ҳосил бўлиш реакциясининг тезлашишини қуйидагича тушунтирилади. Реакцияга киришувчи кислотанинг карбонил группаси водород протонини бириктириб олиши натижасида ҳосил бўлган мусбат ион (I) спирт молекуласидаги электрон жуфтни бириктириб олишга мойил бўлади. Натижада, оралиқ маҳсулот (II) ҳосил бўлади.



Оралиқ маҳсулот II бир молекула сув йўқотиб карбокатионга ўтади (III). Ундан протон қайта ажралиб, мураккаб эфир ҳосил бўлади.

2. **Органик кислотанинг кумушли тузига галоидалкил таъсир эттириб мураккаб эфирлар ҳосил қилиш.**

$$R—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—OAg+Cl—R'\rightarrow R—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—O—R'+AgCl$$

3. **Алкоголятларга кислота хлорангидриди таъсир эттириб мураккаб эфирлар олиш.**

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-Cl+NaO-R' \rightarrow NaCl+R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OR'$$

Шунингдек, кислота ангидридларига спирт таъсир эттирилганда, альдегидларнинг мураккаб эфир конденсатланишида, кислоталарга диазометан таъсир эттирилганда ҳам мураккаб эфирлар ҳосил бўлади.

**Физикавий хоссалари.** Спирт ва кислоталарнинг қуйи ва ўрта вакилларидан ҳосил бўлган мураккаб эфирлар сувдан енгил, учувчан, хушбўй ҳидли суюқликлардир. Мураккаб эфирларнинг юқори намояндалари қаттиқ моддалардир. Уларнинг баъзилари сувда қисман эрийди, спирт ва эфирларда эса яхши эрийди.

Мураккаб эфирларнинг қайнаш ва суюқланиш температураси, дастлабки органик кислоталарнинг қайнаш ва суюқланиш температурасига нисбатан паст бўлади. Солиштирма зичликнинг қиймати қуйи мураккаб эфирлардан юқори мураккаб эфирлар томон камаяди.

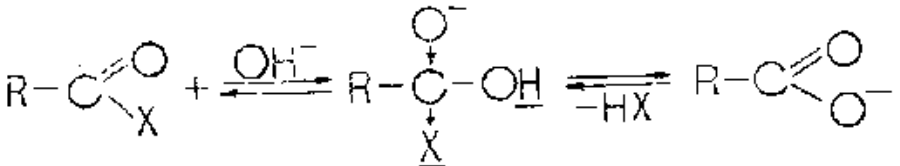
**Химиявий хоссалари.** 1. Мураккаб эфирларнинг ўзига хос энг муҳим хоссаларидан бири уларнинг гидролизланишидир. Гидролизланиш натижасида дастлабки кислота ва спирт ҳосил бўлади:

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-R'+HOH \rightarrow R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OH+R'-OH$$

Мураккаб эфирлар осон гидролизланишига кўра гидролизга жуда турғун бўлган оддий эфирлардан фарқланади. Гидролиз минерал кислоталар ёки ишқорлар иштирокида тезлашади. Мураккаб эфирлар ишқорлар иштирокида гидролизланганда реакциянинг *тезлиги ортиши билан бир қаторда уларнинг ўзи ҳам реакцияга* киришиб, туз ва спирт ҳосил қилади:

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-R'+NaOH \rightarrow R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-ONa+R'-OH$$

Қуйида ишқорий гидролиз механизми келтирилган бўлиб, бу механизм карбон кислота тиоэфирлари, галогенангидридлари, ангидридлари ва амидлари учун ҳам тааллуқлидир. Ишқор таркибидаги кучли нуклеофил реагент —OH юқорида номлари келтирилган моддалар, масалан, мураккаб эфир карбонилидаги углерод атоми билан бирикиб оралиқ маҳсулот ҳосил қилади, сўнгра оралиқ маҳсулот, ўз навбатида, ацилат-ионга ажралади:



Бу ерда X = Cl, O—C—R′, OR, SR, $NR_2$
‖
O

Гидролизнинг ишқорий муҳитда қайтмаслигининг сабаби турғун ацилат-ионнинг ҳосил бўлишидадир.

Кислотали муҳитдаги гидролиз схемаси ва унинг механизми этерификация реакцияси механизмининг ўнгдан чапга йўналгани деб қаралади.

Табиий шароитда мураккаб эфирлар эстераза деб аталувчи ферментлар билан осон гидролизланади.

2. Мураккаб эфирлар аммиак таъсирида кислота амидлари ҳосил қилади. Бу процесс мураккаб эфирларнинг аммонолизланиши дейилади.

$$R—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—OR' + H—NH_2 \rightarrow R—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—NH_2 + R'—OH$$

3. Мураккаб эфирлар водород билан қайтарилганда икки хил спирт ҳосил бўлади. Спиртлардан бирида углерод атомлари сони дастлабки кислотадагига, иккинчисида эса дастлабки спиртдагига тенг бўлади:

$$C_{15}H_{31}—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—OC_2H_5 \xrightarrow{+2H_2} C_{15}H_{31}—CH_2OH + C_2H_5OH$$

Бу реакция Реней катализатори иштирокида водород таъсир этиш ёки спиртли эритмага натрий металл таъсир этиш билан амалга оширилади.

4. Мураккаб эфирларга спиртлар таъсир эттирилганда янги мураккаб эфир ва спирт ҳосил бўлади. Бу реакция **қайта эфирланиш** дейилади:

$$R—\overset{\overset{O}{\|}}{C}(OR') + R''OH \rightleftharpoons R—\overset{\overset{O}{\|}}{C}(OR'') + R'—OH$$

Шунингдек, мураккаб эфирлар Гриньяр реактиви билан ҳам реакцияга киришади.

## Айрим намояндалари

Органик кислоталарнинг мураккаб эфирларидан сирка кислотанинг эфирлари — **этилацетат** ва **изоамилацетат** муҳим аҳамиятга эга.

· Сирка кислотанинг этил эфири ёки этилацетат $CH_3—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—OC_2H_5$

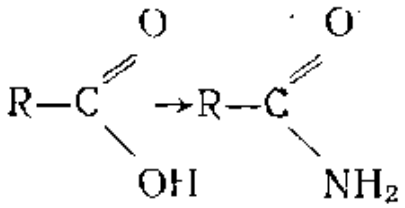
хушбўй ҳидли суюқлик, 78°С да қайнайди, сувда ёмон эрийди. Этилацетат, асосан, эритувчи сифатида қўлланилади. Шунингдек, у ацетосирка эфир ва бир қатор доривор моддалар (масалан, антипирин) олишда ишлатилади.

Сирка кислотанинг изоамил эфири ёки изоамилацетат $CH_3—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—OC_5H_{11}$ нок ҳидли суюқлик, 139°С да қайнайди. Изоамилацетат эритувчи сифатида, сунъий эссенциялар тайёрлашда ҳамда парфюмерияда қўлланилади.

Пальмитин кислотанинг цетил эфири $C_{15}H_{31}—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—OC_{16}H_{33}$ спермацет ва мирицил эфири $C_{15}H_{31}—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—OC_{30}H_{61}$ мум ҳам фармацияда қўлланилади.

## КИСЛОТА АМИДЛАРИ ВА НИТРИЛЛАРИ

Карбон кислота карбоксилидаги гидроксил группанинг амин группага алмашиниши натижасида ҳосил бўлган бирикмалар кислота амидлари дейилади:

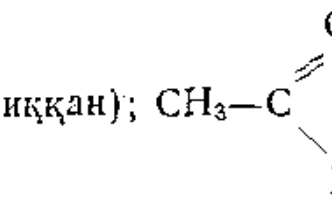
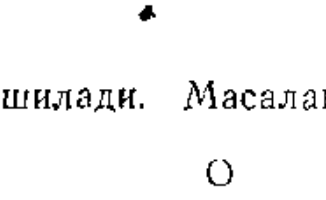
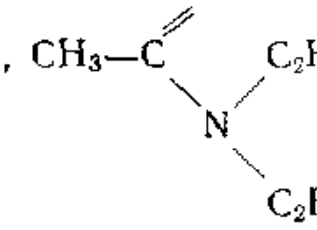


Кислота амидларини аммиак ҳосиласи деб ҳам қараш мумкин, бунда аммиакдаги бир водород атоми кислота қолдиғи — ацил $R—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—$ га алмашинган деб ҳисобланади.

Азот атомидаги алмашиниш даражасига боғлиқ ҳолда карбон кислота амидлари бирламчи $R—CO—NH_2$, иккиламчи $R—CO—NHR'$ ва учламчи $R—CO—NR'R''$ бўлиши мумкин.

**Номенклатураси.** *Кислота амидлари улар олинадиган кислота-*

лар номи билан аталади. Масалан, $H—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—NH_2$ чумоли кислотаси

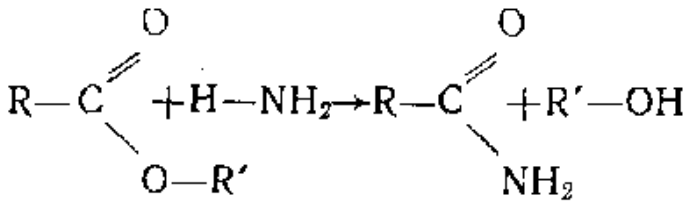
амиди ёки формамид (чумоли кислотасининг латинча Acidum formicum номидан келиб чиққан);  эса сирка кислота амиди ёки ацетамид (сирка кислотанинг латинча Acidum aceticum номидан олинган) деб аталади. Агар иккиламчи ва учламчи кислота амидларини аташ лозим бўлса, у ҳолда шу кислота номига «радикал амиди» сўзлари қўшилади. Масалан,  сирка кислота метиламиди,  эса сирка кислота диэтиламиди дейилади.

## Олиниш усуллари

Кислота амидларининг ҳар учала тури аммиак ёки тегишли аминларни галогенангидридлар, ангидридлар, мураккаб эфирлар билан ациллаш орқали олиниши мумкин. Масалан:

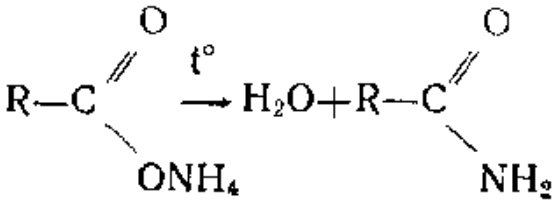
1. Кислота хлорангидридларига аммиак таъсир эттириш усули билан кислота амидларини олишни аввал кўриб ўтган эдик (301-бетга қ.).

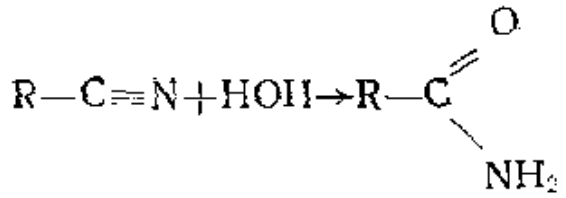
2. Мураккаб эфирларга аммиак таъсир эттириш



Иккиламчи ва учламчи кислота амидларини олиш учун эса кислота хлорангидридлари, ангидридлари ёки мураккаб эфирларга бирламчи ва иккиламчи аминлар таъсир эттирилади.

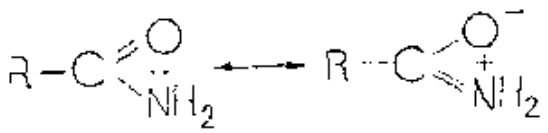
3. Бундан ташқари, бирламчи амидлар карбон кислотанинг аммонийли тузларини қиздириш ёки нитрилларнинг тўлиқмас гидролизи натижасида ҳосил бўлади:



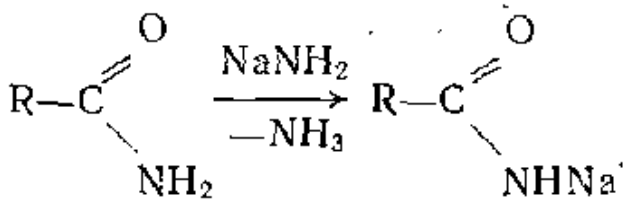


**Физикавий хоссалари.** Чумоли кислотаси амиди — суюқлик, қолган кислота амидларининг ҳаммаси қаттиқ моддалардир. Қуйи карбон кислоталарнинг амидлари сувда эрийди. Тоза амидларнинг ҳиди бўлмайди.

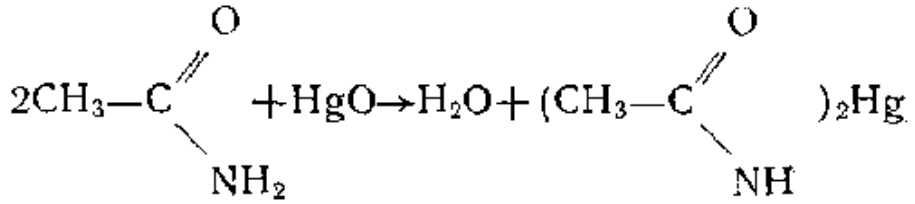
**Химиявий хоссалари.** Азот атомининг умумлашмаган электронлар жуфтининг карбонил группанинг бўш 2*p*-орбитали билан ўзаро таъсирланиши ҳисобига (аминогруппанинг +*M*-эффекти) кислота амидларидаги C—N боғи икки хил характерга эга:



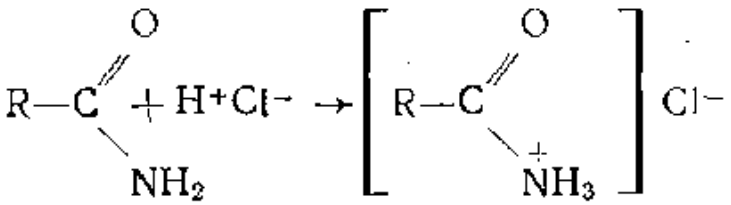
Шунга кўра кислота амидлари кучсиз кислотали ва кучсиз асосли хоссага эга. Аммиак молекуласига электроноакцептор ацил қолдиғининг кириши кислота амидларида кучсиз кислоталик хоссанинг намоён бўлишига олиб келади. Чунончи, кислота амидлари натрий ёки натрий амид билан диэтил эфирда реакцияга киришиб, тегишли тузни ҳосил қилади:



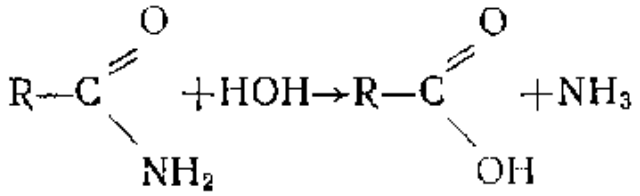
Кислота амидларининг кучсиз кислотали хоссасини яна уларнинг *симоб оксидини эритиб юбориш хусусиятида кўриш мумкин*:



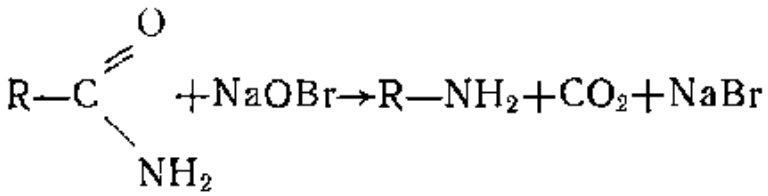
Кислота амидларидаги аминогруппанинг +*M*-эффекти оқибатларидан яна бири — амидлар асосий хоссасининг аминларникига нисбатан кучсизлигидир. Кислота амидларининг кучсиз асосли хоссаси эса уларнинг кучли кислоталар билан туз ҳосил қилишида намоён бўлади. Масалан:



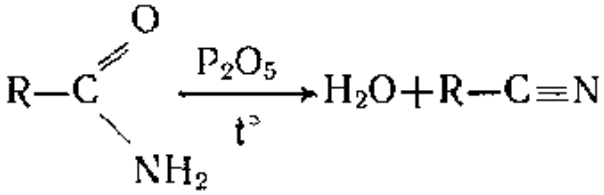
2. Аминлардан фарқли равишда кислота амидлари осон гидролизланади. Амалиётда гидролиз кислота ёки асослар иштирокида боради:



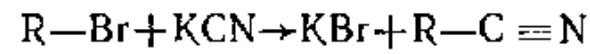
3. Кислота амидлари натрий гипохлорит ёки гипобромитларнинг ишқордаги эритмасида бирламчи аминларга айланади (Гофманча парчалаш):



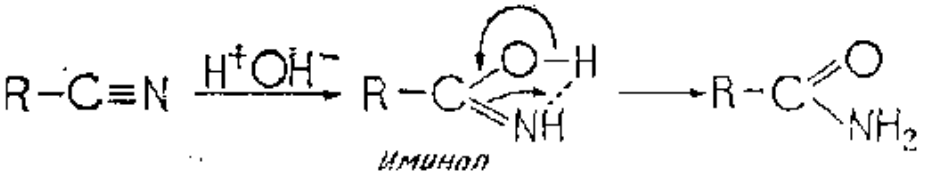
Карбон кислота **нитриллари** кислота амидларини дегидратлаш билан олинади:



Шунингдек, галоидалкиллар билан ишқорий металлар цианидлари ўзаро таъсирлашганда ҳам нитриллар ҳосил бўлади. Масалан:



Нитрилларнинг энг муҳим химиявий хоссаларидан бири уларнинг гидратланишидир. Нитрилларнинг гидратланиши кислотали ёки ишқорий муҳитда боради. Бунда нитрилдаги қутбланган уч боғга сувнинг нуклеофил бирикиши юз бериб оралиқ иминол ҳосил бўлади. Сўнгра иминол кислота амидига изомерланади:



*Иминол*

Нитриллар амидларга нисбатан ҳам кучсиз асослардир. Улар амалда асосли хоссага эга эмас.

Нитриллар қайтарилганда тегишли аминларга ўтади:

$$R—C\equiv N+2H_2\rightarrow R—CH_2—NH_2$$

Нитрилларнинг муҳим намояндаларидан бири ацетонитрил $CH_3—C\equiv N$ дир. *Ацетонитрил — рангсиз суюқлик бўлиб, 81,6°С да қайнайди.*

## КАРБОНАТ КИСЛОТА ҲОСИЛАЛАРИ

Карбонат кислота икки асосли кислота сифатида нордон ва ўрта тузлар, мураккаб эфирлар, тўлиқмас ва тўлиқ хлорангидридлар, амидлар ҳосил қилади. Унинг тўлиқмас хлорангидриди $Cl—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—OH$ хлорчумоли кислота, тўлиқ хлорангидриди $Cl—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—Cl$ эса фосген деб юритилади.

Карбонат кислота ҳосилаларидан карбонат кислота амидлари катта аҳамиятга эга. Карбонат кислота **карбамин кислота** деб аталувчи тўлиқсиз амид ва мочевина деб юритиладиган тўлиқ амид ҳосил қилади.

| $HO—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—OH$ | $H_2N—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—OH$ | $H_2N—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—NH_2$ |
|---|---|---|
| *карбонат кислота* | *тўлиқсиз амид — карбамин кислота* | *тўлиқ амид — мочевина* |

**Карбамин кислота** $H_2N—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—OH$ эркин ҳолда номаълум, бироқ унинг туз ва эфирлари маълум. Карбамин кислотанинг этил эфири $H_2N—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—OC_2H_5$ у р е т а н деб аталади ва медицинада ухлатадиган восита сифатида қўлланади.

**Мочевина** ёки **карбамид** $H_2N—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—NH_2$ одам ва сут эмизувчи ҳайвонлар организмида азот алмашинувининг охирги маҳсулоти ҳисобланади. Бир суткада одам организми сийдик билан 28—30 г мочевина ажратади.

Мочевина жуда муҳим азотли ўғит ҳисобланади. У пластмасса

ва баъзи бир доривор моддаларни синтез қилишда дастлабки хом ашё сифатида кенг ишлатилади. Шунинг учун ҳам у саноат миқёсида кўп миқдорда ишлаб чиқарилади. Саноат миқёсида мочевина карбонат ангидрид ва аммиакни 150°С да юқори босим остида қиздириб олинади.

$$CO_2+2NH_3 \rightarrow H_2N-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH_2+H_2O$$

Мочевина йирик кристаллар шаклида кристалланади ва сувда яхши эрийди.

**Химиявий хоссалари.** 1. Мочевина тузларининг ҳосил бўлиши. Мочевина эритмасига нитрат кислота таъсир эттирилса унинг сувда ёмон эрийдиган нитрат тузи ҳосил бўлади:

$$H_2N-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH_2+HNO_3 \rightarrow \left[ H_2N-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\overset{+}{N}H_3 \right] \overline{N}O_3\downarrow$$

2. Мочевинанинг гидролизи. Ҳамма амидлар сингари мочевина ҳам кислота ёки ишқорлар иштирокида осон гидролизланади:

$$H_2N-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH_2+HOH \rightarrow 2NH_3+CO_2$$

3. Мочевинанинг қиздирилганда парчаланиши. Мочевина қиздирилганда бир вақтнинг ўзида икки асосий реакция содир бўлади:

а) икки молекула мочевинадан бир молекула аммиак ажралиб чиқиб, биурет ҳосил бўлади:

$$H_2N-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{H}{|}}{N}-H+H_2N-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH_2 \rightarrow H_2N-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH_2+NH_3$$

*биурет*

б) бир молекула мочевинадан бир молекула аммиак ажралиб чиқиб, изоцианат кислота ҳосил бўлади:

$$H-\underset{\underset{H}{|}}{N}-\underset{\underset{NH_2}{|}}{C}=O \rightarrow NH_3+H-N=C=O$$

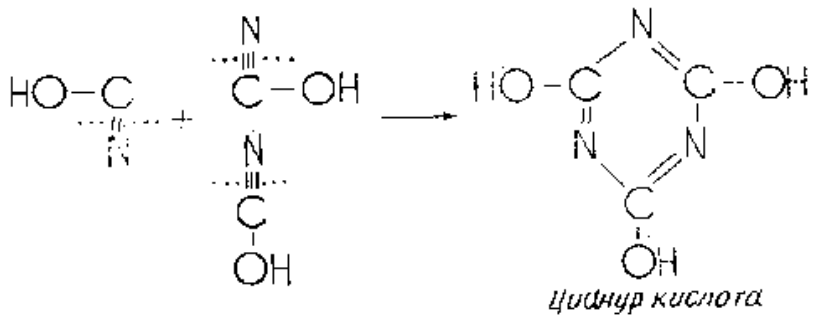
*изоцианат кислота*

Сўнгра изоцианат кислота цианат кислотага айланади:

$$H-N=C=O \rightleftarrows N\equiv C-OH$$

*изоцианат кислота* — *цианат кислота*

. Пировардида уч молекула цианат кислота полимерланади ва циклик бирикма — цианур кислотани ҳосил қилади:



*Цианур кислота*

4. Нитрит кислота ёки натрий гипобромит билан парчаланиши. Мочевинага нитрит кислота ёки натрий гипобромит таъсир эттирилса, у парчаланиб газ ҳолидаги азот ажралиб чиқади:

$$H_2N-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH_2+2HO-N=O\rightarrow CO_2\uparrow+3H_2O+2N_2\uparrow$$

$$H_2N-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH_2+3NaOBr\rightarrow 3NaBr+CO_2+2H_2O+N_2\uparrow$$

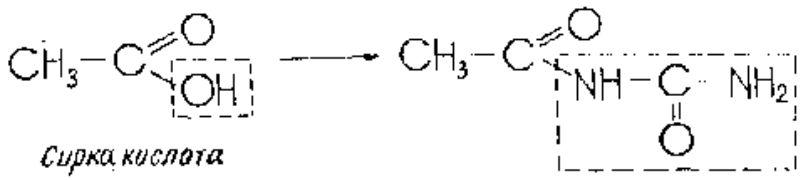
5. Уреид ҳосилаларнинг олиниши. Молекуласида мочевина қолдиғини сақлайдиган кислота ҳосилалари уреид ҳосилалар деб аталади. Одатда уреид ҳосилалар иккига бўлинади: а) уреид кислоталар, б) кислота уреидлари. Уреид кислоталарда мочевина қолдиғи кислота радикалидаги водород атомига алмашинган бўлади:



*Сирка кислота*

*Уреидсирка ёки гидантоин кислота*

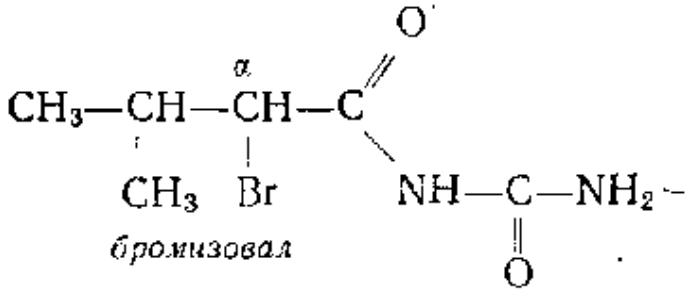
Кислота уреидларида эса мочевина қолдиғи кислота карбоксилидаги гидроксилга алмашинган бўлади:



*Сирка кислота*

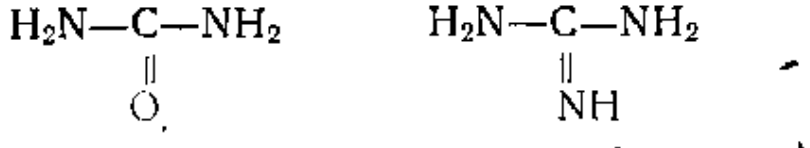
*Сирка кислота уреиди ёки ацетилмочевина*

Кислота уреидларидан баъзилари медицинада доривор модда сифатида қўлланилади. Масалан, α-бромизовалериан кислота уреиди — **бромизовал** ухлатувчи восита сифатида ишлатилади.



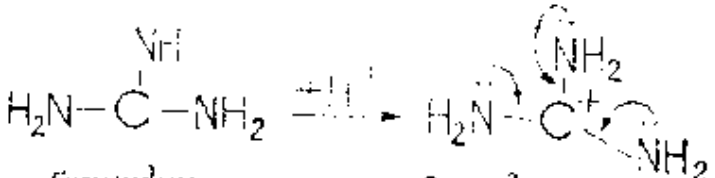
*бромизовал*

Мочевинанинг муҳим ҳосилаларидан бири **гуанидиндир.** Бу модда кислород атоми иминогруппа > NH га алмашинган мочевина деб қаралиши мумкин. Шунинг учун гуанидин яна иминомочевина деб ҳам аталади:



*мочевина* *гуанидин*

Гуанидин — кучли асос, чунки у протонни бириктирганда турғун гуанидиний иони ҳосил бўлади. Гуанидиний ионининг турғунлиги эса мезомерия ҳодисаси билан қуйидагича тушунтирилади:



*Гуанидин* *Гуанидиний-ион*

Ҳозирги вақтда молекуласида гуанидин қолдиғи сақлаган бир нечта муҳим биологик актив моддалар мавжуд бўлиб, улар жумласига аргинин, стрептидин, гуанин, шунингдек, кератин молекуласи киради.

## XII боб. ГЕТЕРОФУНКЦИОНАЛ КИСЛОТАЛАР

Гетерофункционал кислоталар молекуласида карбоксил группадан бошқа яна қандайдир функционал группа мавжуд бўлади. Масалан, галогенкислоталарда — галоген, гидроксикислоталарда — гидроксил группа, фенолокислоталарда — фенол гидроксили, аминокислоталарда — аминогруппа, оксокислоталарда — оксогруппа бўлади.

Биз алифатик бир асосли карбон кислоталар мавзуида галогенокислоталар, уларнинг олиниши, кислоталик хоссанинг кислота

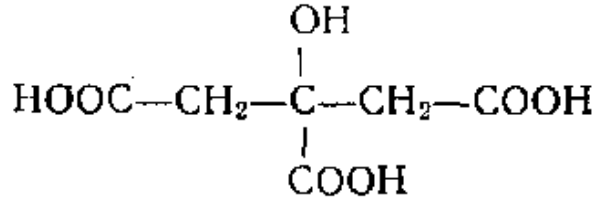
радикалидаги галогеннинг сони ва ҳолатига боғлиқлиги ҳамда галогенокислоталар ёрдамида гидрокси- ва аминокислоталарни ҳосил қилиш билан танишган эдик. Энди биз гидроксикислоталар, фенолокислоталар, оксокислоталар ва аминокислоталар билан танишиб чиқамиз.

## ГИДРОКСИКИСЛОТАЛАР ЁКИ СПИРТОКИСЛОТАЛАР (ОКСИКИСЛОТАЛАР)

Кислота радикалидаги бир ёки бир неча водород атомларининг *бир ёки бир неча спирт гидроксилига алмашиниши натижасида* ҳосил бўладиган кислоталар ҳосиласи гидроксикислоталар (ёки оксикислоталар) деб аталади. Уларнинг умумий формуласи $(HO)_n—R—(COOH)_m$ бўлиб, молекуласи таркибидаги карбоксил группа сонига қараб бир асосли, икки асосли, уч асосли ва ҳоказо кислоталарга, гидроксил группаларнинг умумий сонига кўра бир атомли, икки атомли, уч атомли ва ҳоказо кислоталарга бўлинади. Масалан, гликол кислота $CH_2OH—COOH$ бир асосли бир атомли кислота, вино кислота $HOOC—CHOH—CHOH—COOH$ эса икки асосли икки атомли кислотадир.

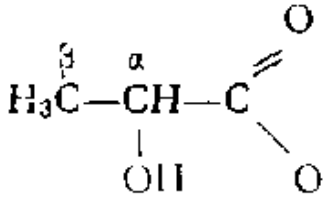
### БИР АСОСЛИ ОКСИКИСЛОТАЛАР

**Номенклатураси ва изомерияси.** Оксикислоталарнинг кўпчилиги асосан тривиал ном билан аталади. Масалан, таркибида учта углерод атоми сақлаган бир асосли оксикислота $CH_3—CHOH—COOH$ биринчи марта сутда топилгани учун сут кислота; тўрт углеродли икки асосли оксикислота $HOOC—CHOH—CH_2—COOH$ биринчи марта олмада топилгани учун олма кислота; олти углеродли уч асосли оксикислота

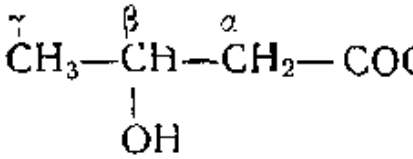


биринчи марта лимонда топилгани учун лимон кислота деб юритилади.

Оксикислоталарни рационал номенклатурага кўра аташда карбоксилдан кейинги углерод атомларини грек алфавити билан белгилаб, гидроксил группанинг ўрни кўрсатилади ва кислота номига окси- олд қўшимчаси қўшиб ўқилади. Шунга биноан

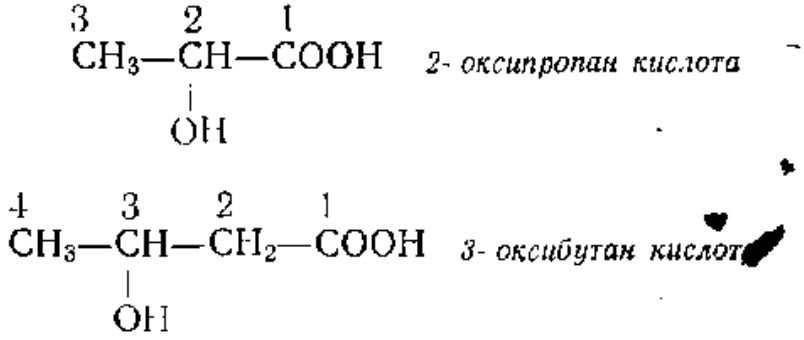


*α-оксипропион кислота деб,*

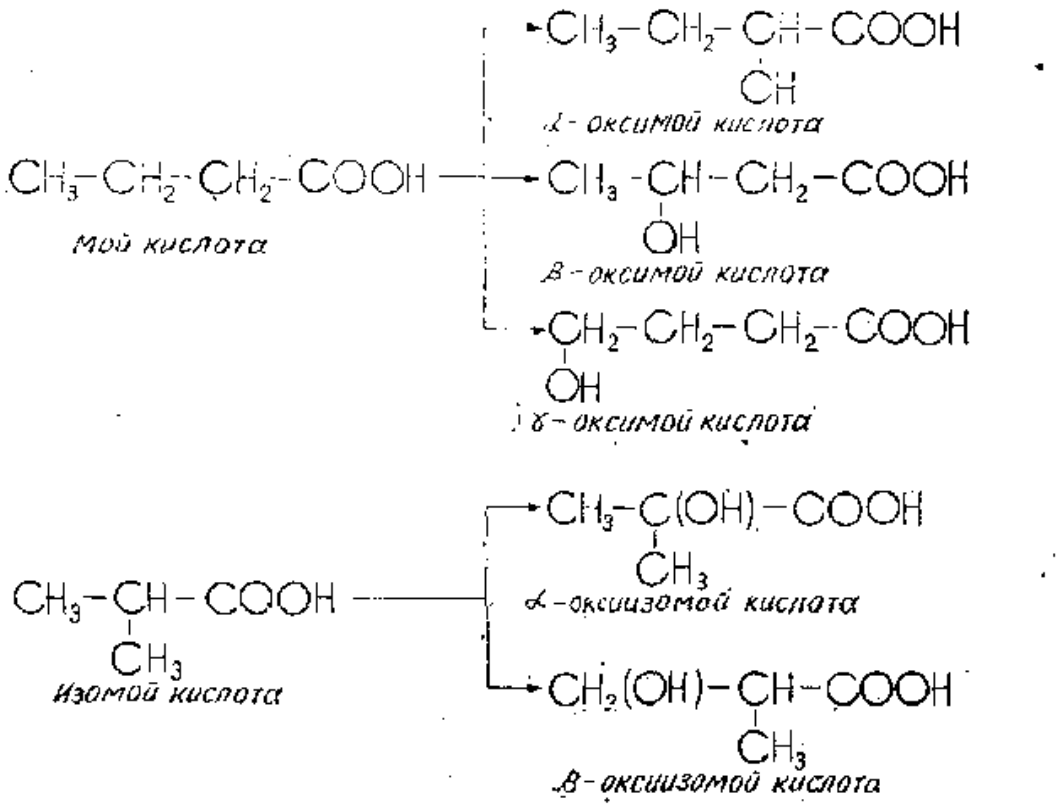


эса β-оксимой кислота деб аталади.

Оксикислоталарни **ИЮПАК** номенклатураси бўйича номлаш учун углеводород занжири карбоксилдан бошлаб рақамлар билан номерланади, гидроксил тутган углерод атомининг номери кўрсатилиб мос келадиган кислота номига окси- олд қўшимчаси қўшиб айтилади, масалан:




Оксикислоталарнинг изомерияси углерод скелетининг изомериясига ҳамда гидроксил группанинг карбоксил группага нисбатан қандай жойлашганлигига (α, β, γ) боғлиқ. Буни мой ва изомой кислоталаридан келтириб чиқазиладиган оксикислоталар мисолида яққол кўрсатиш мумкин:

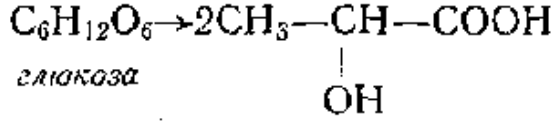



Бу изомерлардан биринчи учтаси гидроксил группанинг [illegible]ниши, кейинги иккитаси эса занжирнинг тармоқланганлиги билан боғлиқ.

Кўпчилик оксикислоталар молекуласида асимметрик углерод атоми бўлганлиги туфайли уларда фазо изомериясининг турларидан бири бўлган оптик ёки кўзгу изомерия ҳам мавжуд. Бу ҳақда илгари батафсил тўхталиб ўтилган эди (51-бетга қ.).

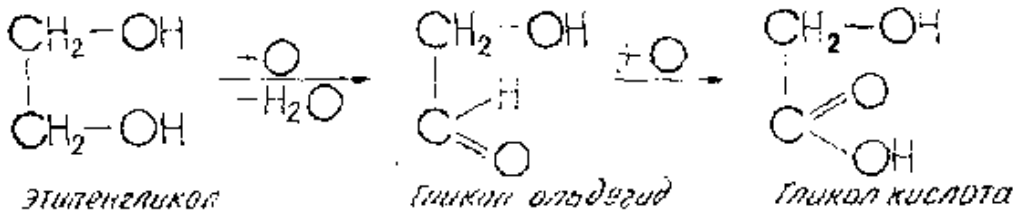
## Олиниш усуллари

Оксикислоталар саноатда биосинтез йўли билан ҳамда синтетик усуллар билан олинади. Масалан, сут кислота моносахаридларни махсус микроорганизмлар иштирокида бижғитиш усули билан олинади:



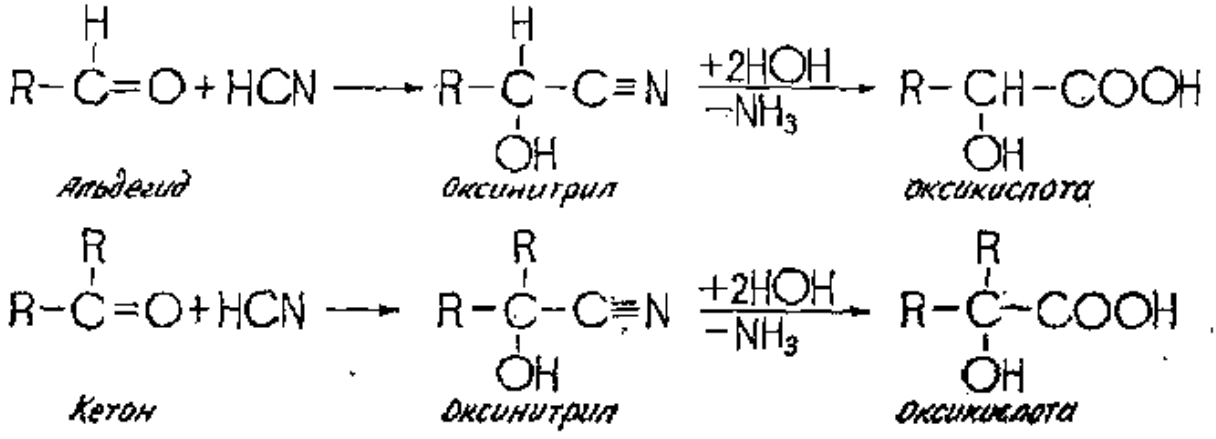

Оксикислоталар молекуласида ҳам гидроксил группа, ҳам карбоксил группа бўлгани учун улар спиртларга карбоксил группа ёки кислоталарга гидроксил группа киритиш орқали синтез қилинади. Баъзи усулларда эса молекулада ҳам гидроксил, ҳам карбоксил группалар ҳосил қилинади. Қуйида шу усулларни кўриб чиқамиз:

1. Молекуласида камида битта бирламчи спирт группаси (—$CH_2$—OH) бўлган гликолларни оксидлаш билан олиш:




2. Галоидкислоталардаги галогенни гидроксилга алмаштириш орқали олиш илгари баён этилган эди (304-бетга қ.).

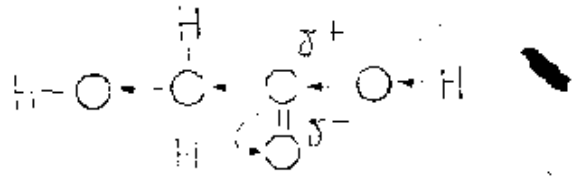
3. Альдегид ва кетонларга цианид кислота таъсир эттириб, ҳосил бўлган оксинитрилларни гидролизлаш орқали олиш:



**Физикавий хоссалари.** Бир асосли оксикислоталарнинг бошланғич намояндалари қуюқ суюқлик ёки қаттиқ модда бўлиб, сувда яхши эрийди. Барча икки асосли оксикислоталар қаттиқ кристалл моддалардир. Оксикислоталарнинг баъзи намояндалари оптик актив бўлади.

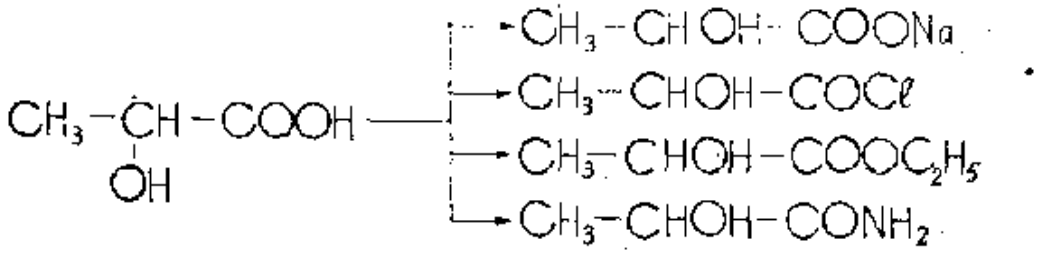
**Химиявий хоссалари.** Оксикислоталар молекуласида ҳам гидроксил, ҳам карбоксил группасини сақлаганлиги сабабли спиртларга ва кислоталарга хос барча реакцияларга киришади. Бундан ташқари, фақат оксикислоталар учун характерли реакциялар ҳам мавжуддир.

1. **Карбоксил группа реакциялари.** Оксикислоталар тегишли *оддий кислоталарга нисбатан кучлироқ бўлади. Бу гидроксил* группанинг манфий индукцион эффекти (—I) билан тушунтирилади:

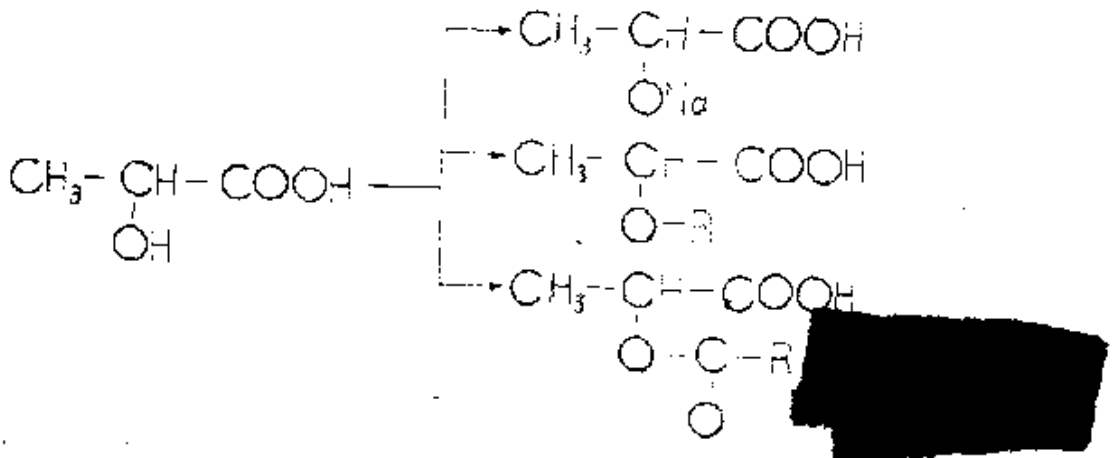


Спирт гидроксили карбоксилга қанча яқин турса, мазкур оксикислота ўшанча кучли бўлади.

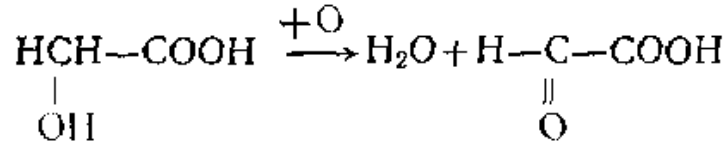
Карбоксил группа кислоталарга хос реакцияларга киришиб тузлар, мураккаб эфирлар, амидлар, галоидангидридлар ва бошқалар ҳосил қилади:



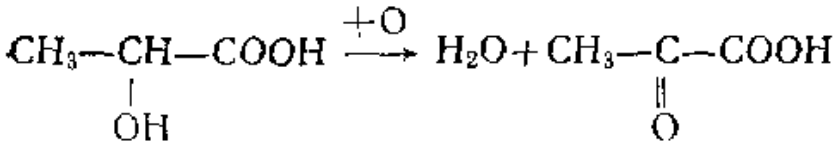
2. **Спирт гидроксилининг реакциялари.** Оксикислоталардаги, масалан, сут кислотадаги гидроксил группа спиртларга хос реакцияларга киришиб алкоголятлар, оддий ва мураккаб эфирлар ҳосил қилади:



Оксикислоталарнинг гидроксил группаси оксидланиши натижасида *альдегидкислоталар* ва *кетонкислоталар* ҳосил бўлади:



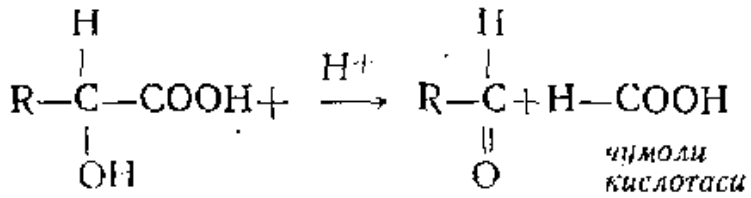
*гликол кислота* — *альдегидкислота — глиоксаль кислота*



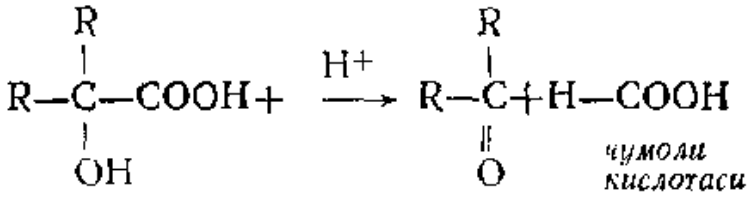
*сут кислота* — *кетонкислота — пироузум кислота*

3. **Оксикислоталарга хос реакциялар.** Оксикислоталар молекуласидаги спирт гидроксил группаси билан карбоксил группанинг ўзаро таъсири билан боғлиқ бўлган турли хил реакцияларга киришади. Қуйида шу реакцияларни кўриб чиқамиз.

а) α-оксикислоталар суюлтирилган минерал кислоталар иштирокида қиздирилганда парчаланиб *чумоли кислотаси* ва альдегид ёки кетон ҳосил бўлади:



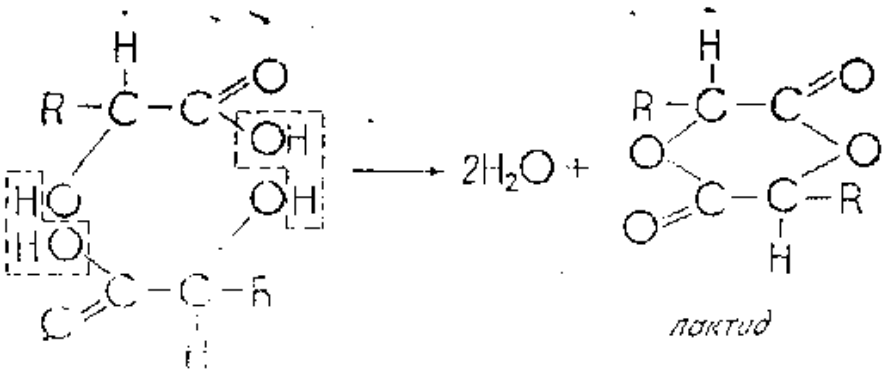
*альдегид* — *чумоли кислотаси*



*кетон* — *чумоли кислотаси*

б) α, β, γ-оксикислоталар бир хил шароитда қиздирилганда осонлик билан сув ажралади ва турли хил маҳсулотлар ҳосил бўлади.

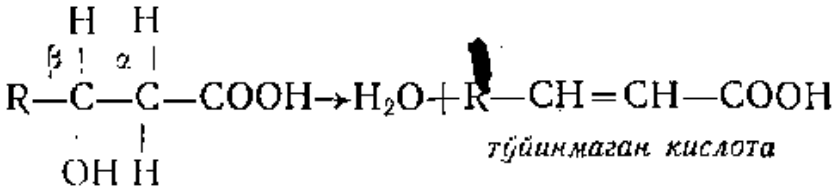
α-оксикислоталар қиздирилганда осонлик билан кислотанинг икки молекуласидан икки молекула сув ажралиб чиқиб, лактид деб аталадиган олти аъзоли циклик мураккаб эфир ҳосил бўлади:



*лактид*

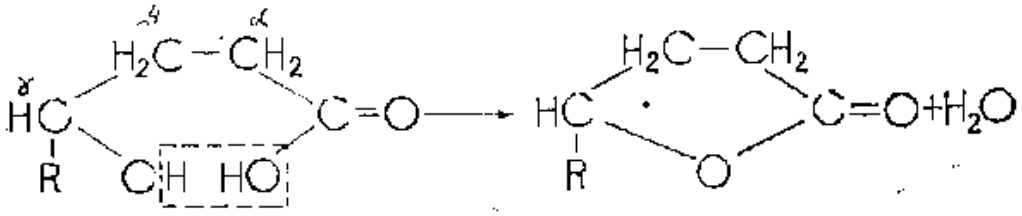
Лактидлар гидролизланганда дастлабки α-оксикислоталар ҳосил бўлади.

β-оксикислоталар қиздирилганда бир молекула сув ажралиб чиқиб тўйинмаган карбон кислоталар ҳосил бўлади:

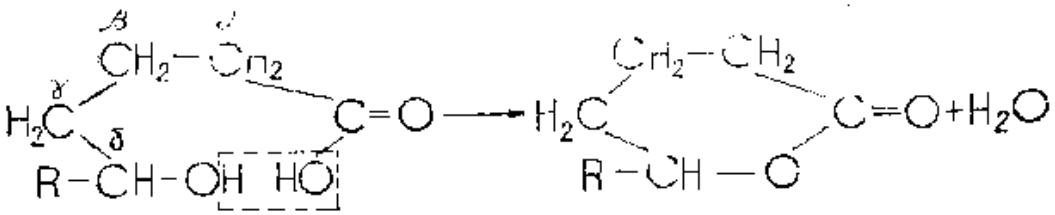


*β-оксикислота* *тўйинмаган кислота*

γ- ва δ-оксикислоталар қиздирилганда уларнинг битта молекуласидаги спирт гидроксили ва карбоксил группалардан бир молекула сув ажралиб, беш ва олти аъзоли циклик бирикмалар, яъни лактонлар ҳосил бўлади:

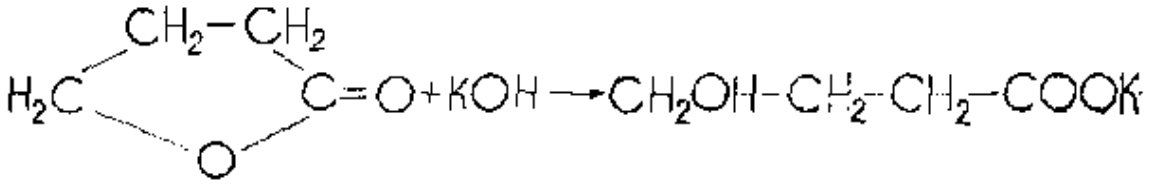


*γ-оксикислота* *γ-лактон*



*δ-оксикислота* *δ-лактон*

γ- ва δ-лактонларнинг ҳосил бўлишини ва уларнинг хоссаларини рус химиги А. М. Зайцев ўрганган. Лактонлар ички мураккаб эфирлардир. Улар кислотали шароитда барқарор, ишқорий муҳитда эса беқарор бўлади. Лактонлар ишқорлар таъсирида гидролизланиб дастлабки оксикислотанинг тузларига айланади:



Шундай қилиб, ҳосил бўлган моддаларнинг хилига қараб α, β, γ-оксикислоталарни ажратиш мумкин.

### Айрим намояндалари

**Сут кислота.** $CH_3—CHOH—COOH$ саноатда глюкозани микроорганизмлар иштирокида бижғитиш усули билан олинишини юқорида кўриб ўтган эдик.

Сут кислота кучли гигроскопик модда, таркибида доимо сув бўлади. Унинг таркибидаги сув чиқариб юборилганда 18°С да суюқланадиган кристаллга айланади.

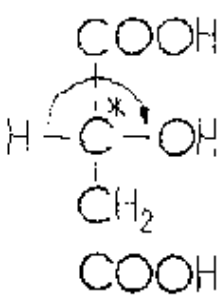
Сут кислота 80%ли сироп (Acidum lacticum) кўринишида қуйдириш учун ишлатилади. Ҳозирги вақтда унинг икки валентли темир билан ҳосил қилган тузи $(CH_3—CHOH—COO)_2Fe\cdot 3H_2O$ ҳам ишлатилмоқда. Сут кислотадан тўқимачилик ва тери саноатида ҳам фойдаланилади.

## ИККИ ВА УЧ АСОСЛИ ОКСИҚИСЛОТАЛАР

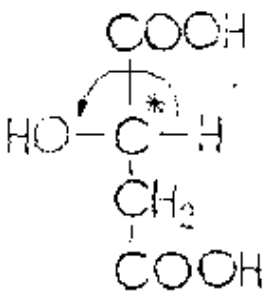
Табиатда икки ва уч асосли оксикислоталар кенг тарқалган бўлиб улардан олма, вино ва лимон кислоталар билан танишамиз.

**Олма кислота** (*монооксиқаҳрабо кислота*) $HOOC—CH_2—CHOH—COOH$ табиатда олмада, рябина мевасида, ғўза баргида соф ҳолда ёки туз ҳолида бўлади. Ўзбек олими академик О. С. Содиқов ва унинг шогирдлари ғўзанинг баргидан кўп миқдорда олма кислота ажратиб олиш усулини топдилар.

Олма кислота асимметрик углерод атоми сақлагани учун ўнгга бурувчи ва чапга бурувчи изомерлар кўринишида ҳамда рацемик шаклда мавжуд бўла олади. Унинг оптик актив антиподларини қуйидаги проекцион формулалар билан ифодалаш мумкин:



*D-(+)- олма кислота*



*L-(—)- олма кислота*

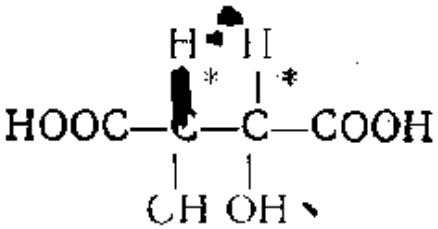
Табиатда олма кислота чапга бурувчи изомер ҳолида учрайди. Синтез йўли билан олинган олма кислота рацемат ҳолида бўлади. Синтетик олма кислотани этилендикарбон кислотага сув таъсир эттириш йўли билан ҳосил қилиш мумкин:

$$HOOC-CH=CH-COOH + HOH \rightarrow HOOC-CH_2-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-COOH$$

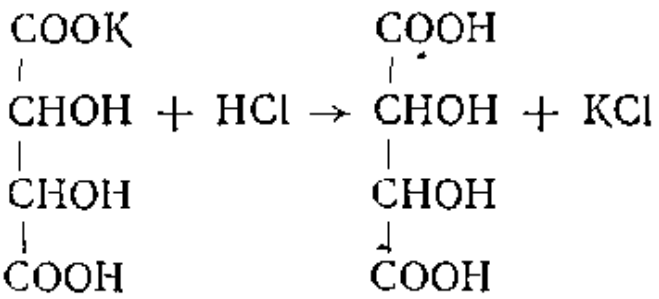
Чапга бурувчи олма кислота 100°С да, рацемат олма кислота эса 130—131°С да суюқланади.

У кислота ва спиртларнинг химиявий хоссаларини қайтаради.

**Вино ёки тартрат кислота** (диоксикаҳрабо кислота)



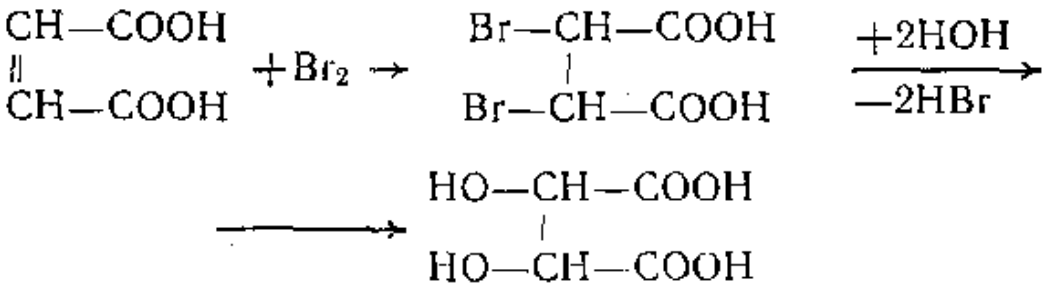
Тартрат кислота яна вино тоши кислотаси деб ҳам юритилади. Бундай дейилишига сабаб, унинг изомерларидан бирини Шееле, узум виноси тайёрлаш вақтида бочкаларда чўкиб қоладиган чўкма — «вино тоши» дан минерал кислоталар таъсир эттириб ажратиб олган. Вино тоши асосан тартрат кислотанинг нордон калийли тузидан иборат бўлади.



Табиий вино кислота оптик актив бўлиб, қутбланиш текислигини ўнгга буради, у *D*-изомердир. Кейинчалик тартрат кислотанинг яна учта кўриниши мавжудлиги маълум бўлди.

### Олиниши ва хоссалари

D-(+)-вино кислотанинг узум шарбатини ачитиш усули билан вино тайёрлашда бочкада қоладиган чўкма — вино тошидан олинишини юқорида кўриб ўтган эдик. Ундан ташқари вино кислотани синтез йўли билан этилендикарбон кислотадан олиш мумкин. Бунда дастлаб этилендикарбон кислотага бром таъсир эттирилиб дибромкаҳрабо кислота ҳосил қилинади. Сўнгра дибромкаҳрабо кислотани гидролизлаб вино кислота олинади:



**D-(+)-вино кислота** 170°C да суюқланадиган кристалл модда, сувда ва спиртда яхши, эфирда ёмон эрийди.

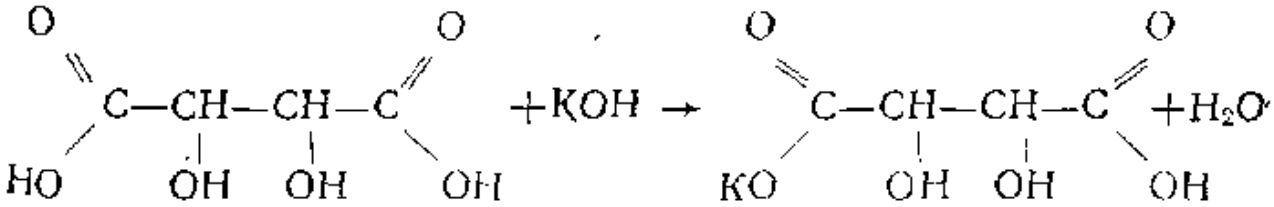
**L-(—)-вино кислота** хоссалари жиҳатидан D-(+)-вино кислотадан фарқ қилмайди.

**Узум кислота** сув билан 204°C да суюқланадиган кристаллогидрат ($2C_4H_6O_6 \cdot H_2O$) ҳосил қилади, сувда оптик актив вино кислоталарга нисбатан ёмон эрийди.

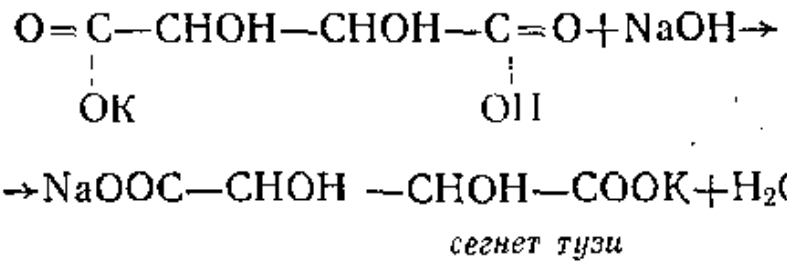
Соф **мезовино кислота** 140°C да суюқланадиган кристалл модда, у ҳам узум кислота каби сув билан кристаллогидрат ҳосил қилади ($C_4H_6O_6 \cdot H_2O$).

Вино кислота химиявий хоссалари жиҳатидан икки асосли кислоталарнинг, кўп атомли спиртларнинг ҳамда оксикислоталарнинг хоссаларини қайтаради.

Агар вино кислота эритмасига оз-оздан ўювчи калий эритмаси қуйилса сувда ёмон эрийдиган нордон тузнинг кристаллари ҳосил бўлади:



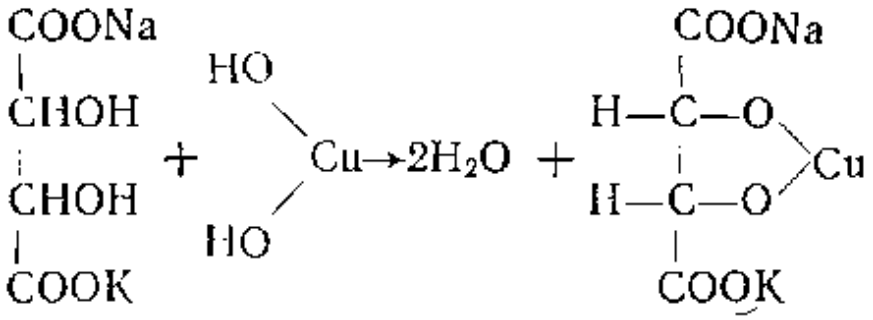
Эритмани совутиш ва стакан деворларини шиша таёқча билан ишқалаш нордон калийли тузнинг чўкишига имкон туғдиради. Ҳосил бўлган чўкмага натрий ишқори қўшилса, чўкма эриб кетади ва яхши эрувчан ўрта тузга ўтади:



*сегнет тузи*

Вино кислотанинг калий-натрийли тузи тўрт молекула сув билан кристаллогидрат $NaOOC—CH(OH)—CH(OH)—COOK \cdot 4H_2O$ ҳосил қилади ва **сегнет тузи** деб юритилади.

Агар ҳосил бўлган сегнет тузи эритмасига мис гидроксид таъсир эттирилса, мис гидроксиднинг чўкмаси эриб кетади ва тўқ кўк рангдаги эритма ҳосил бўлади. Бу реакцияни соддалаштирган ҳолда қуйидагича ифодалаш мумкин:

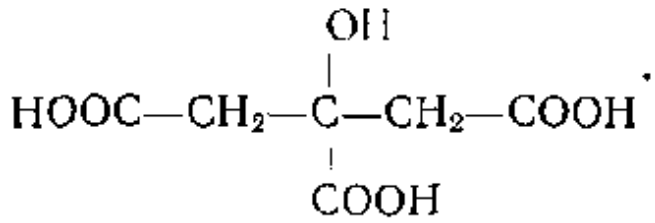


Ҳосил бўлган эритма **фелинг суюқлиғи** деб юритилади ва қайтарувчи моддалар — альдегидлар, қандлар каби моддаларни аниқлашда ҳамда уларнинг миқдорини белгилашда реактив сифатида қўлланилади.

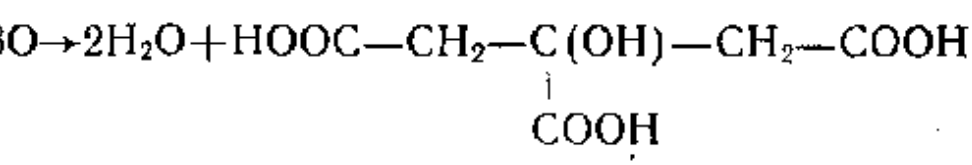
Вино кислота медицинада «вишиллайдиган порошок» (вино кислотанинг сода билан аралашмаси) ҳолида кучсиз сурги дори сифатида, ишқорлар билан заҳарланганда эса заҳарни кесувчи модда сифатида, озиқ-овқат саноатида лимонадларга таъм берувчи модда сифатида ишлатилади.

Сегнет тузи $NaOOC—CHOH—CHOH—COOK \cdot 4H_2O$ радиотехникада, $HOOC—CHOH—CHOH—COOK$ — нордон туз эса аналитик химияда қўлланилади.

**Лимон кислота** уч асосли оксикислоталарнинг намояндаси бўлиб, қуйидаги структура формула билан ифодаланади:



Лимон кислота ўсимликларда кўп учрайди. У лимон, лавлаги, малина, узум, олча каби меваларда, тамаки ҳамда ғўза баргларида бўлади. Совет олими академик А. А. Шмук саноатда тамаки баргларидан лимон кислота олиш технологиясини ишлаб чиқди. Лимон кислотани, шунингдек, биохимиявий усул билан, яъни глюкозани баъзи бир микроорганизмлар ёрдамида бижғитиш йўли билан олинмоқда.

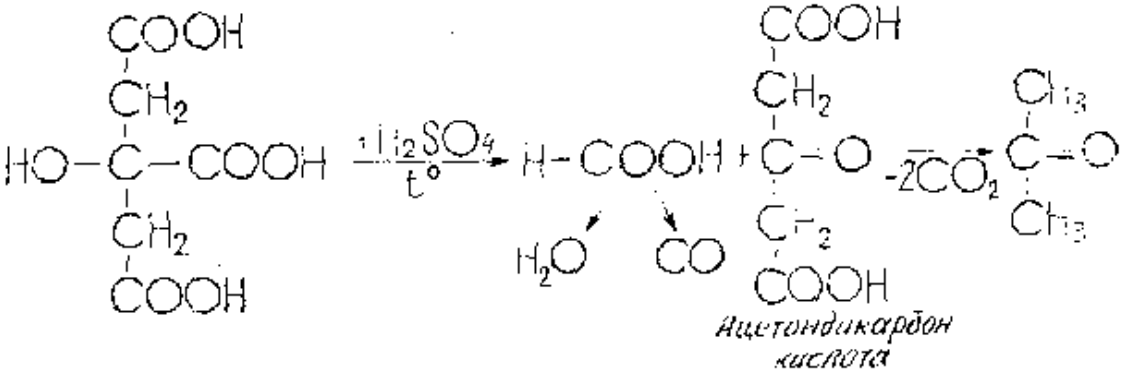


Лимон кислота кристалл модда. У бир молекула сув билан кристалланади. Ҳосил бўлган моногидрат 70—75°С да, сувсиз лимон кислота эса 153°С да суюқланади. Сувда ва спиртда яхши эрийди.

Лимон кислота химиявий хоссаси жиҳатидан кўп асосли кислоталарнинг, α- ҳамда β- оксикислоталарнинг хоссаларини қайтаради. Масалан, лимон кислота натрий асоси билан реакцияга киришиб ўрта ва нордон тузлар ҳосил қилади. Унинг натрий асоси

билан ҳосил қилган ўрта тузи натрий цитрат, нордон тузлари эса натрий гидроцитрат деб аталади.

Агар лимон кислота сульфат кислота билан қиздирилса, лимон кислота α-оксикислота каби парчаланиб чумоли кислотаси ва ацетондикарбон кислотага айланади. Кейинги босқичда эса чумоли кислотаси сув ва углерод (II)-оксидга, ацетондикарбон кислота эса декарбоксилланиб ацетонга ўтади:

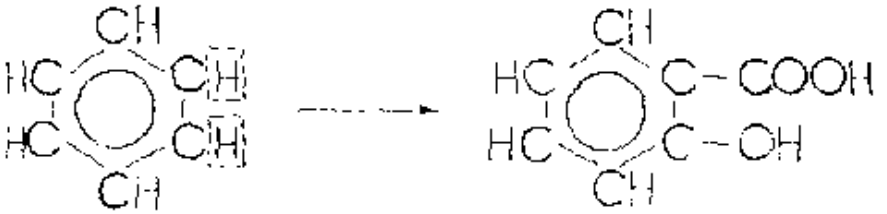



*Ацетондикарбон кислота*

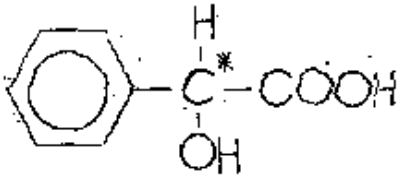
Лимон кислота қандолатчиликда, тўқимачилик саноатида газламаларни бўяшда, медицинада қонни узоқ вақт сақлашда ҳамда ишқорлар билан заҳарланганда заҳарни кесувчи модда сифатида ишлатилади.

### ФЕНОЛОКИСЛОТАЛАР

Ароматик углеводородлардаги водородларнинг бири карбоксил группага, иккинчиси (ядродагиси) гидроксил группага алмашиниши натижасида ҳосил бўладиган бирикмалар фенолокислоталар деб аталади. Энг оддий фенолокислота бу — **салицил** ёки *о*-**оксибензой** кислотадир:




Ароматик оксикислоталар фенолокислоталарнинг изомерлари бўлиб, ароматик оксикислоталарда гидроксил группа бензол ҳалқасида эмас, балки ён занжирда бўлади. Ароматик оксикислоталарнинг энг оддий намояндаси бодом ёки фенилоксисирка кислотадир.

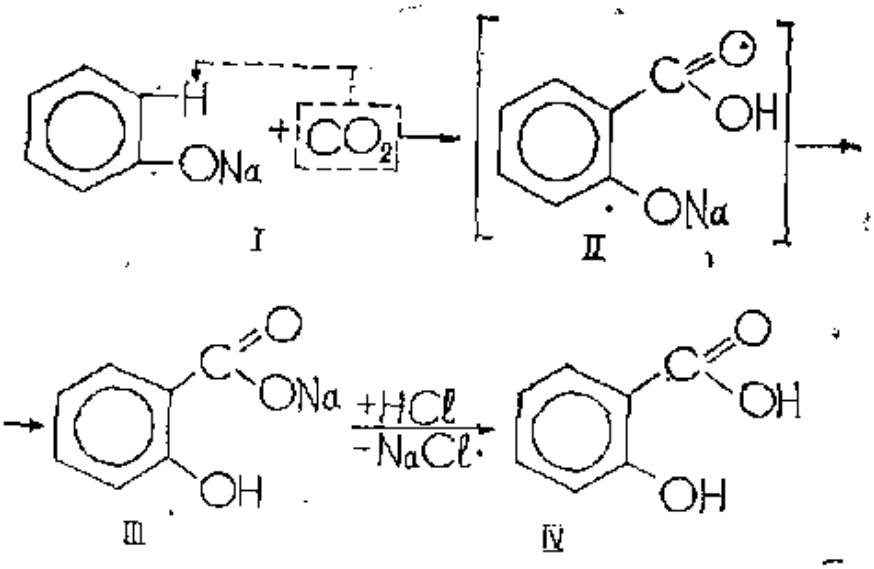


Шундай қилиб, фенолокислоталар ҳам фенол гидроксили, ҳам карбоксил группа тутган аралаш функцияли бирикмалар ҳисобланади.

## Олиниш усуллари

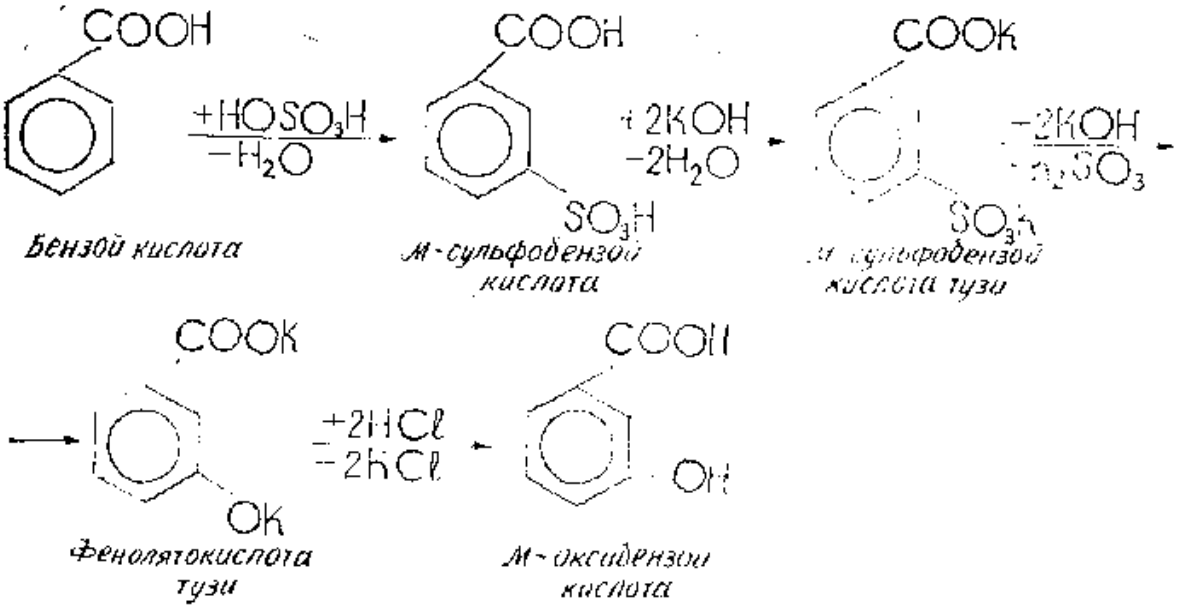
1. Табиатда кўпгина фенолокислоталар эркин ҳолда ёки, кўпинча, мураккаб эфир ёки янада мураккаброқ тузилган моддалар кўринишида ўсимликлар таркибида учрайди ва улардан олинади. Фенолокислоталарни синтетик усуллар билан ҳосил қилиш икки йўл билан амалга оширилади: биринчи ҳолда фенолларни ёки уларнинг ҳосилаларини олиб молекулага карбоксил группа киритилса (2-усулга қаранг), иккинчи ҳолда ароматик кислотани олиб молекулага фенол гидроксили киритилади (3-усулга қаранг).

2. Фенолятларга $CO_2$ таъсир эттириб олиш. Кольбе усули. Натрий фенолятнинг қуруқ порошогини карбонат ангидрид билан автоклавда босим остида +140°С гача қиздириб ҳосил қилинади:




Бунда карбонат ангидрид молекуласи натрий фенолят (I) молекуласидаги фенол группага нисбатан о-ҳолатга киради ва салицил кислотанинг феноляти (II) ҳосил бўлади. Бу бирикма дарҳол салицил кислотанинг натрийли тузига (III) изомерланади, чунки карбоксил группа фенол гидроксилига нисбатан бирмунча кучли кислотали хоссага эга. Салицил кислота тузи (III) хлорид ёки сульфат кислота билан парчаланади ва салицил кислотани (IV) ҳосил қилади.

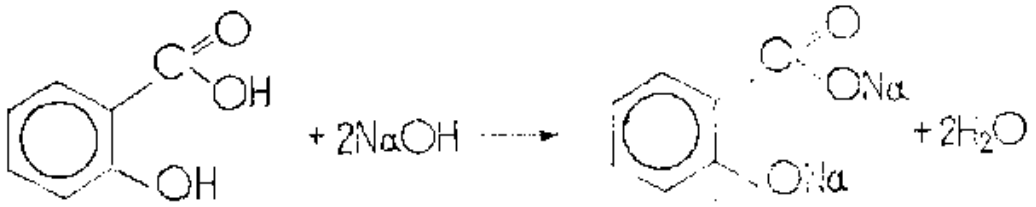
3. Ароматик кислоталардан олиш. Бу усул бўйича аввал ароматик кислота сульфоланади, сўнгра эса ҳосил бўлган ароматик сульфокислота тузи ишқор билан қотиштирилади, натижада, сульфогруппа гидроксил группага алмашинади:



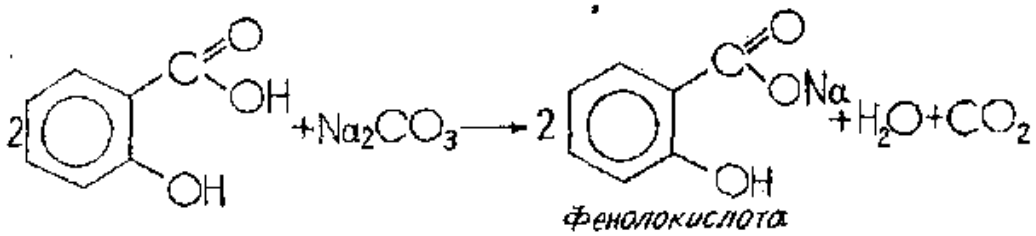

**Физикавий хоссалари.** Фенолокислоталар қаттиқ кристалл моддалардир. Битта фенол гидроксили сақлаган фенолокислоталар сувда ёмон эрийди. Фенол гидроксиллари сонининг ошиши билан фенолокислоталарнинг эрувчанлиги ҳам ошади.

**Химиявий хоссалари.** Фенолокислоталарнинг кислотали хоссалари ҳам карбоксил группанинг, ҳам фенол гидроксилининг кислотали хоссалари билан белгиланади.

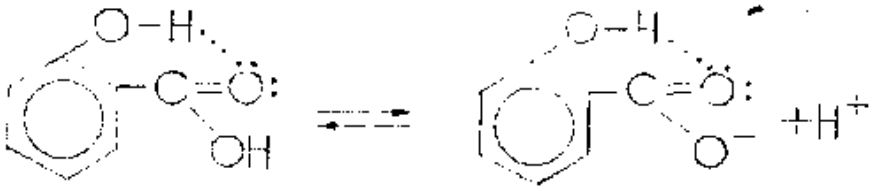
Фенолокислоталарга ишқорий металларнинг гидроксидлари таъсир эттирилганда, улар эриб ишқорий металларнинг феноляг тузларини ҳосил қилади, масалан:




Фенолокислоталарга ишқорий металл карбонатлари таъсир эттирилса, фенолокислоталарнинг карбоксил группаси карбонатларни парчалаб кучсиз карбонат кислотани сиқиб чиқаради ва туз ҳосил қилади. Фенол гидроксили эса карбонат кислотага нисбатан кучсиз кислотали хоссага эга бўлгани учун ишқорий карбонатларни парчалай олмайди, шунинг учун у эркин ҳолда қолади:



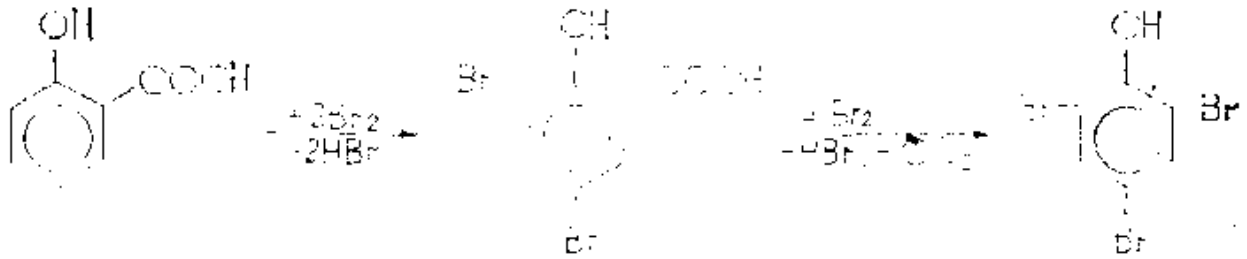
Оксибензой кислоталари учта изомер (*о*-, *м*-, *п*-) кўринишида бўлиб, улар ичида *о*-оксибензой кислотанинг кислоталик хоссаси энг кучлидир. Бунинг сабаби *о*-оксибензой кислота молекуласида карбонил группанинг кислороди билан фенол гидроксили водороди орасида водород боғланишнинг мавжудлигидадир. Бу водород боғланиш туфайли диссоциацияланганда ҳосил бўладиган карбоксилат ион стабиллашади, оқибатда, протонланиш осон кечади:



Фенолокислоталар ҳам ароматик кислоталарнинг, ҳам фенолларнинг хоссаларини қайтаради. Фенолокислоталар ароматик кислота сифатида спиртлар билан мураккаб эфирлар, галоген ангидридлар, амидлар ҳосил қилади.

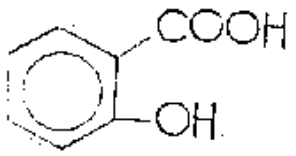
Фенолокислоталар фенол гидроксили ҳисобига спиртлар билан олдий, кислоталар билан мураккаб эфирлар ҳосил қилади, темир (III)-хлорид эритмаси таъсир эттирилганда ранги ўзгаради.

Фенолокислоталар ароматик ҳалқа ҳисобига ҳам реакцияга киришиб, бензол ҳалқасидаги водород атомларини галогенларга, нитро- ва сульфогруппаларга алмашинади. Масалан, салицил кислотага бром таъсир эттирилса гидроксил ва карбоксил группаларнинг мувофиқлашган йўналтириши туфайли бромланиш осон бориб, аввал дибромсалицил кислота, сўнгра эса трибромфенол ҳосил бўлади:



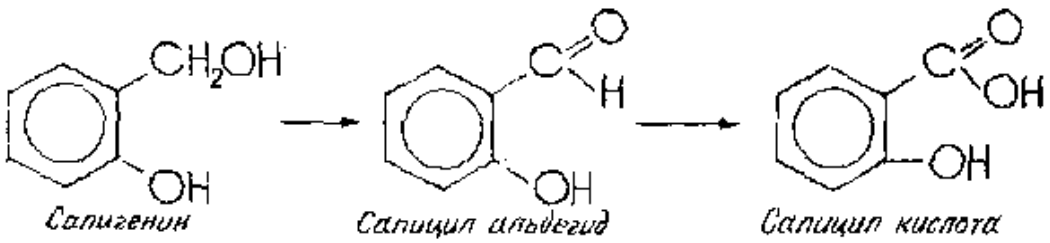
## Айрим намояндалари

**Салицил** ёки ***о*-оксибензой кислота** (Acidum salicylicum)



тол барги ва илдизида учрайди. Тол латинча Salix деб аталади. Салицил деган ном ана шундан келиб чиққан. Тол таркибида са-

**лицин** глюкозиди мавжуд бўлиб, у гидролизланганда фенолоспирт **салигенин** ҳосил бўлади. Салигенинни оксидлаб **салицил** кислота олинади:




*Салигенин* *Салицил альдегид* *Салицил кислота*

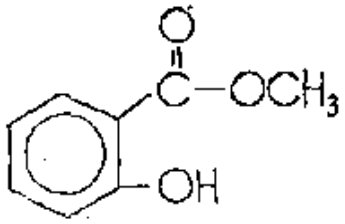
Саноатда салицил кислота Кольбе усули билан ҳосил қилинади.

Салицил кислота 159°С да суюқланувчи рангсиз кристалл модда бўлиб, бензой кислотадан анча кучлидир. Секинроқ қиздирилиб ҳайдалади, қаттиқ қиздирилганда эса фенол ва карбонат ангидридга ажралади. Салицил кислота темир (III)-хлорид таъсирида бинафша ранг ҳосил қилади.

Салицил кислота антисептик хоссага эга, шунинг учун у мевалар, озиқ-овқат маҳсулотлари, оқсиллар, вирлар ва шу сингариларни консервалашда ишлатилади. Салицил кислота шунингдек, ревматизмни даволаш ва иситмани туширии хоссасига эга, аммо у ичилмайди, чунки овқат ҳазм қилиш канали шиллиқ пардасига кучли таъсир этади. Ревматизмни даволаш ва иситмани тушириш мақсадида салицил кислотанинг тузлари ва эфирлари ишлатилади.

**Натрий салицилат** (Natrium salicylicum) $C_6H_4(OH)COONa$ медицинада ревматизмга қарши ва иситмани туширадиган восита сифатида қўлланилади. У сувда яхши эрийди, шиллиқ пардаларга кучли таъсир этмайди, шунинг учун у эритмалар ҳолида ёки қўш тузлар (кофеин-натрий салицилат) таркибида ичишга буюрилади.

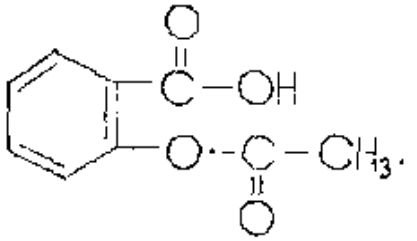
**Метил салицилат** (Methylum salicylicum)



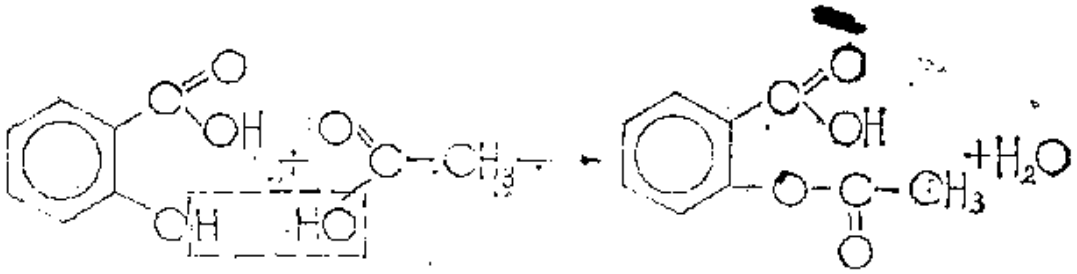

баъзи бир ўсимликлар эфир мойлари таркибида учрайди. Асосан, синтетик усул билан салицил кислотани метиллаб олинади. У мойсимон суюқлик бўлиб кучли ўзига хос ҳидга эга.

Медицинада ревматизмни даволашда ишлатилади.

**Ацетилсалицил кислота ёки аспирин**



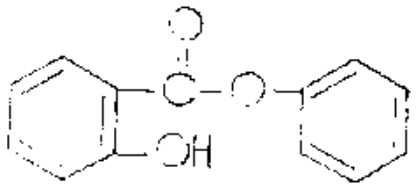
мураккаб эфир бўлиб, уни салицил кислотага концентрланган сирка кислота ёки сирка ангидрид таъсир эттириб олинади:



Ацетилсалицил кислота сувда ёмон эрийдиган, нордонроқ таъмга эга бўлган кристалл модда. Ацетилсалицил кислота нам ҳавода туриб қолса, мураккаб эфир бўлгани учун жуда осон гидролизланиб, салицил ва сирка кислоталарни ҳосил қилади. Шунга кўра фармацевтларга ацетилсалицил кислотанинг гидролизланган ёки гидролизланмаганини текширишга тўғри келади. Препаратнинг гидролизланганини текшириш учун темир (III)-хлорид билан содир бўладиган реакциядан фойдаланиш қулай: соф ацетилсалицил кислота $FeCl_3$ билан бўялмаган ҳолда гидролиз маҳсулоти — салицил кислота бинафша ранг ҳосил қилади.

Ацетилсалицил кислота медицинада, кўпинча, ревматизмни даволовчи, иситмани туширувчи ва оғриқни қолдирувчи восита сифатида ишлатилади.

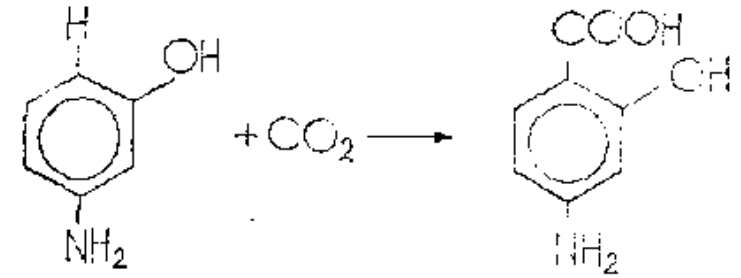
**Фенилсалицилат** ёки **салол** биринчи марта М. В. Ненцкий томонидан синтезланган.



Салол сувда ёмон эрийдиган, 42°С да суюқланадиган кристалл модда. Салол эркин ҳолдаги фенол гидроксилига эга бўлгани учун унинг спиртли эритмаси $FeCl_3$ билан бинафша рангга бўялади. Салол медицинада айрим ичак касалликларини даволашда дезинфекцияловчи восита сифатида ишлатилади. Унинг дезинфекцияловчи таъсири гидролизланиш натижасида ҳосил бўладиган салицил кислота ва фенол билан боғлиқ.

Истеъмол қилинган дори меъдадан ўзгаришсиз ўтиб, ўз таъсирини ичакда кўрсатиши лозим бўлган ҳолларда ҳаб (пилюла) деб юритиладиган дори шаклининг юзаси фенилсалицилат билан қопланади. Фенилсалицилат меъданинг кислотали суюқлигида секин гидролизланиши туфайли пилюланинг фенилсалицилат қобиғи фақат ичакдагина тўлиқ гидролизланади ва ҳаб ўз таъсирини ичакда кўрсатади.

***п*-Аминосалицил кислота — ПАСК** *м*-аминофенолга углерод (IV)-оксид таъсир эттириб олинади:

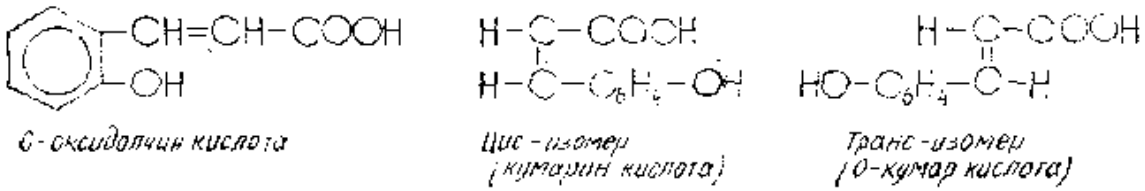


ПАСК

ПАСК химиявий хоссалари жиҳатидан бир асосли ароматик кислоталарнинг, бир атомли фенолларнинг ҳамда бирламчи ароматик аминларнинг хоссаларини қайтаради.

У медицинада сил касаллигини даволашда ишлатилади.

***о*- Оксидолчин кислота** — тўйинмаган ёғ- ароматик кислоталар вакили бўлиб, бошқа тўйинмаган кислоталар каби, *цис*- ва *транс*-изомерлар кўринишида бўлади:

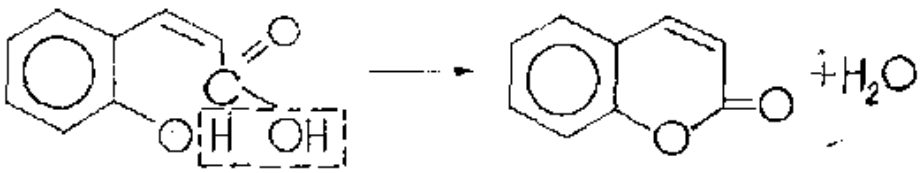


*о*- оксидолчин кислота

*Цис*-изомер (кумарин кислота)

*Транс*-изомер (*о*-кумар кислота)

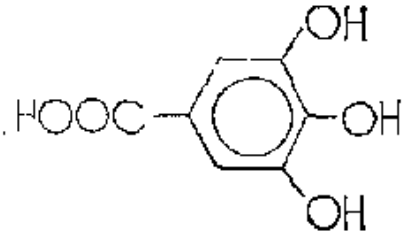
*цис*- Изомер **кумарин кислота**, *транс*- изомер эса ***о*- кумар кислота** деб аталади. Кумарин кислота эркин ҳолда ажратиб олинмаган, чунки кумарин кислота таркибидаги карбоксил ва фенол гидроксили фазода жуда яқин жойлашганлиги туфайли у осонлик билан лактонга, яъни кумаринга айланади.



Кумарин — ёқимли ҳидга эга бўлган қаттиқ модда бўлиб, 68°С да суюқланади.

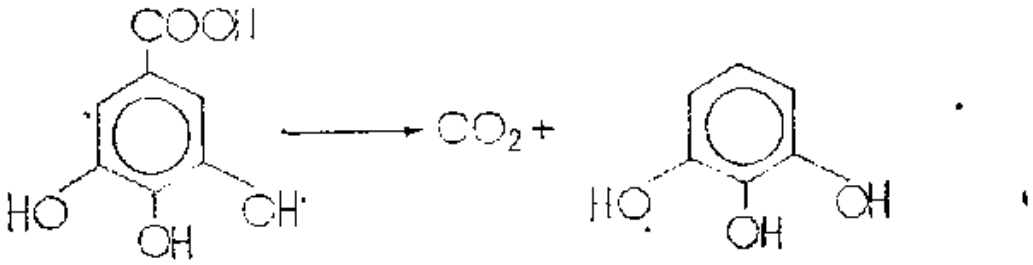
*транс*- Изомер молекуласида карбоксил группа билан фенол гидроксили тутган бензол қолдиғи қўш боғ текислигининг ҳар хил томонида жойлашганлиги учун *о*- кумар кислота соф ҳолда мавжуд.

**Галл кислота**

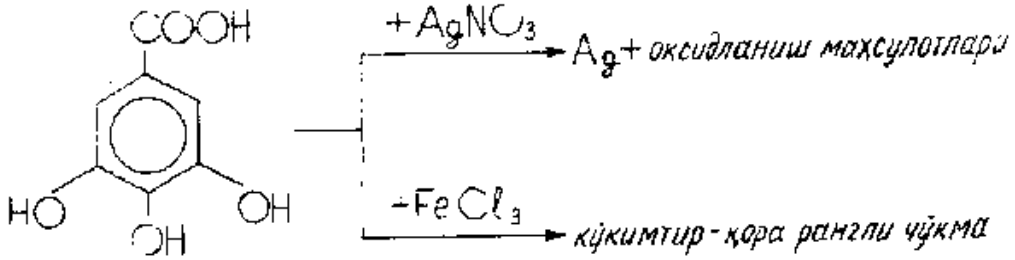


ўсимликларда жуда кўп тарқалган кислоталардан биридир. У чой барги таркибида, дуб дарахтининг пўстлоғида, анор пўстида ва бошқа баъзи бир ўсимликларда эркин ҳолда ҳамда гликозидлар кўринишида учрайди. У ўсимликларда сақланадиган глюкозид танинни кислота ёки ферментлар иштирокида гидролиз қилиб олинади.

Галл кислота — 222°С да суюқланадиган ninasimon кристалл модда, қайноқ сувда, спиртда ва эфирда осон эрийди, совуқ сувда қийин эрийди. Шуни ҳам айтиш керакки, бу кислота суюқланаётганида карбонат ангидрид ва пирогаллолга парчаланади:



Галл кислота бир асосли ароматик кислоталарнинг ва кўп атомли фенолларнинг хоссаларини қайтаради. Чунончи, галл кислотага кумуш нитрат эритмаси таъсир эттирилса осонлик билан эркин кумуш ажралиб чиқади, темир (III)-хлорид эритмаси билан эса кўкимтир-қора рангга бўялади:




Галл кислотанинг асосли висмут тузи медицинада д е р м а т о л дейилиб, ҳиднз антисептик дори сифатида ишлатилади:

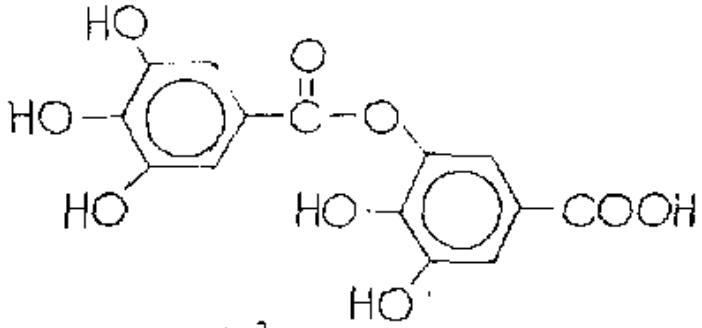
$$(HO)_3—C_6H_2—COOBi(OH)_2$$

*дерматол*

**Ошловчи моддалар ҳақида тушунча.** Юқорида кўриб ўтилган галл кислота ошловчи моддалар таркибига киради. Ошловчи моддалар сувда яхши эрийди ва буриштирувчи таъми билан характерланади. Улар кичик дозада буриштирувчи таъсирга эга бўлгани учун медицинада буриштирувчи модда сифатида қўлланилади. Ошловчи моддалар кўпчилик ўсимликларда, масалан, тол ва дубнинг пўстлоғида бўлади. Фрейденберг ошловчи моддаларни химиявий тузилиши жиҳатдан икки группага бўлган: 1) Мураккаб эфир характерига эга бўлган ошловчи моддалар. Улар осон гидролизланади ва нисбатан яхши ўрганилган.

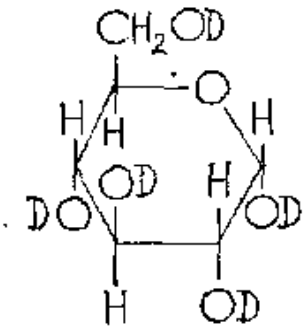
2) *Молекуласида конденсирланган бензол ҳалқалари бор ошловчи* моддалар. Бу группа моддалар гидролизланмайди ва яхши ўрганилмаган.

Биринчи группа ошловчи моддаларнинг намояндаларидан бири — таниндир. Танин дуб дарахтининг пўстлоғида, баъзи бир дуб дарахти турларининг баргида ҳосил бўладиган «сиёҳ ёнғоқда» кўп миқдорда бўлади. Таниннинг тузилишини ўрганишда олим Фишернинг хизмати катта бўлди. У таниннинг тўлиқ гидролизи натижасида глюкоза ва галл кислота ҳосил бўлишини аниқлади. Шу нарса ҳам аниқландики, галл кислота танин молекуласида, асосан *м*-дигалл кислота ҳолида бўлар экан:



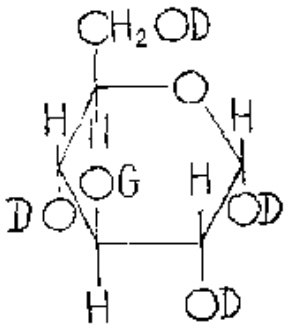

*м-дигалл кислота*

Фишер глюкоза билан *м*-дигалл кислотани этерификация реакциясига киритиб пентадигаллоилглюкозани синтез қилишга муваффақ бўлди:




Бу формулада D ҳарфи билан *м*-дигалл кислота қолдиғи ифодаланган.

Ҳосил бўлган пентадигаллоилглюкоза тузилиши ва хоссалари жиҳатдан *табиий хитой* таниниға жуда яқин бўлиб чиқди. Табиий хитой таниннинг тузилишини тахминан қуйидагича ифодалаш мумкин:



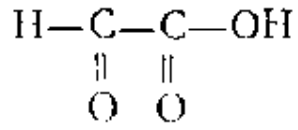
Бу формулада D—*м*-дигалл кислота қолдиғи бўлса, G—галл кислота қолдиғидир.

Танин — сариқсимон рангли аморф порошок, сувда яхши эрийди, буриштирувчи хоссага эга. У антисептик хоссага ҳам эга. Медицинада қон тўхтатувчи восита сифатида ва куйганда ишлатилади. Танин алкалоидлар учун реактив ҳамдир, у алкалоидларни чўктиради, шунинг учун ҳам алкалоидлар билан заҳарланганда танин эритмаси ичирилади.

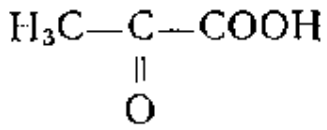
## ОКСОКИСЛОТАЛАР
## (альдегидкислоталар ва кетонкислоталар)

Молекуласида альдегид ва карбоксил группаси бўлган органик бирикмалар альдегидкислоталар, кетон ва карбоксил группаси бўлган бирикмалар кетонкислоталар деб аталади.

Альдегидкислоталарнинг энг оддий намояндаси глиоксаль (глиоксил) кислота бўлса, кетонкислоталарники — пироузум кислотадир:



*глиоксаль кислота*



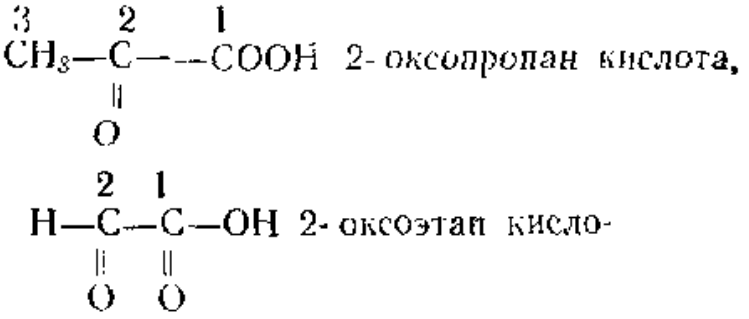
*пироузум кислота*

**Номенклатураси.** Альдегидкислоталар ва кетонкислоталар кўпинча эмпирик ном билан аталади. Масалан, $CH_3—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—COOH$ пироузум кислота, $H_3C—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—CH_2—CH_2—COOH$ кислота эса левулин кислота деб юритилади.

Альдегид- ва кетонкислоталарни рационал номенклатурада номлаш учун, оксикислоталардаги каби, тегишли кислотанинг карбоксили билан шахсан боғланган углерод атоми α, кейингилари эса β, γ ва ҳоказо грек ҳарфлари билан белгиланади. Сўнгра альдегид ёки кетон группанинг ўрни кўрсатилиб кислота номи олдига «кето» сўзи қўшиб аталади. Шунга кўра пироузум кислота $CH_3—\overset{\beta}{\overset{\overset{O}{\|}}{C}}—\overset{\alpha}{C}OOH$ α-кетопропион кислота,

$H_3\overset{\gamma}{C}—\overset{\beta}{\overset{\overset{O}{\|}}{C}}—\overset{\alpha}{C}H_2—COOH$ β-кетомой кислота деб аталади.

Альдегид ва кетонкислоталарни халқаро ўринбосарли номенклатурага кўра аташда кетон группанинг ҳолати рақамлар билан ифодаланади ҳамда тегишли кислота номи олдига «оксо» олд қўшимчаси қўшиб аталади. Масалан,



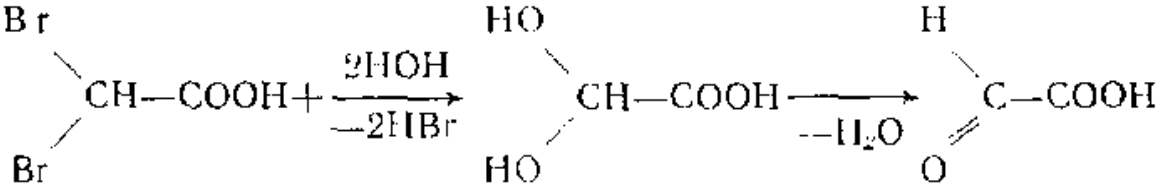
*2-оксопропан кислота*, 2-оксоэтан кислота, 3-оксобутан кислота деб аталади ва ҳоказо.

### Табиатда учраши ва олиниш усуллари

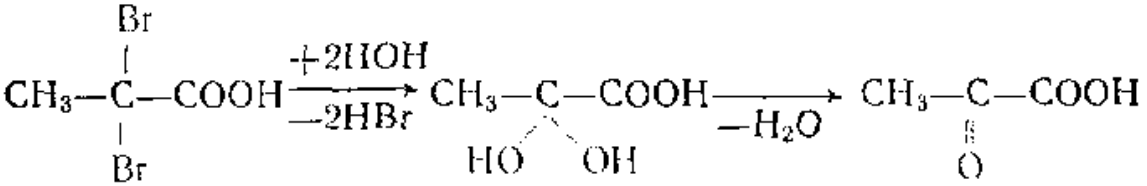
Баъзи бир альдегид- ва кетонкислоталар, масалан, глиоксаль ва пироузум кислоталар табиатда кенг тарқалгандир. Улар, асосан, синтетик усуллар билан олинади. Бу усулларда ё карбоксил сақлаган бирикмаларга карбонил группа киритилади, ёки аксинча, оксобирикмаларга карбоксил группа киритилади. Қуйида шу усуллардан баъзиларини кўриб чиқамиз:

1. Оксикислоталарни оксидлаб олиш (344-бетга қ.).

2. Дигалогенкислоталарни гидролизлаб олиш. Бунда иккала галоген бирламчи углерод атомида турса альдегидкислота, иккиламчи углерод атомида турса кетонкислота ҳосил бўлади:

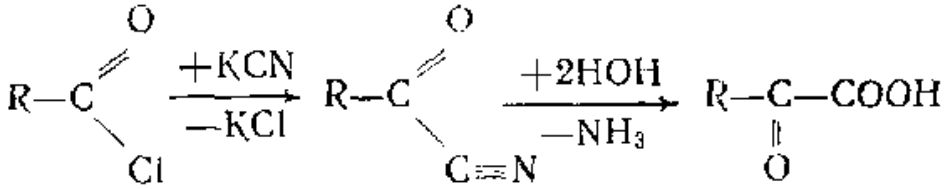


*дибромсирка кислота*



*α, α′-дибромпропион кислота*

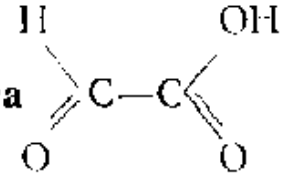
3. Оксонитрилларни гидролизлаб олиш:



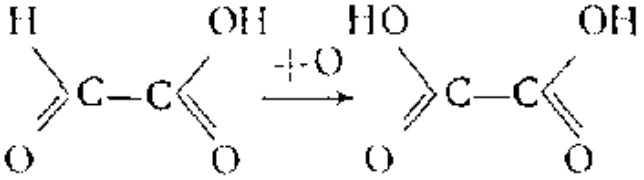
**Химиявий хоссалари.** Альдегидкислоталар альдегид ва кислоталарнинг хоссаларини намоён қилади. Кислоталар каби тузлар, мураккаб эфирлар, ангидридлар ҳосил қилади; альдегидлар сингари оксимлар, гидразонлар, циангидринлар ҳосил қилади, жуда осон оксидланиб икки асосли кислоталарга айланади.

Кетонкислоталар ҳам химиявий реакцияларда кетон ва кислоталарнинг хоссаларини намоён қилади.

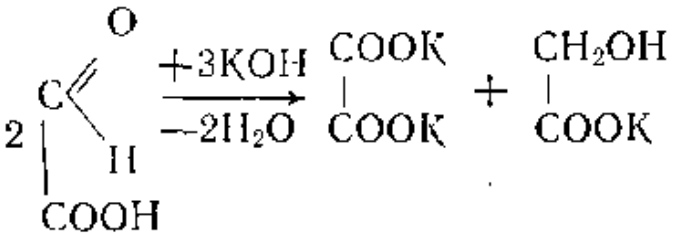
### Айрим намояндалари

**Глиоксаль кислота**  $\cdot H_2O$ кристаллогидрат ҳолида олинган. У табиатда пишиб етилмаган мевалар таркибида учрайди. Глиоксаль кислота юқоридаги усуллар билан олинади. У оддий шароитда тиниқ суюқлик бўлиб, сувда яхши эрийди.

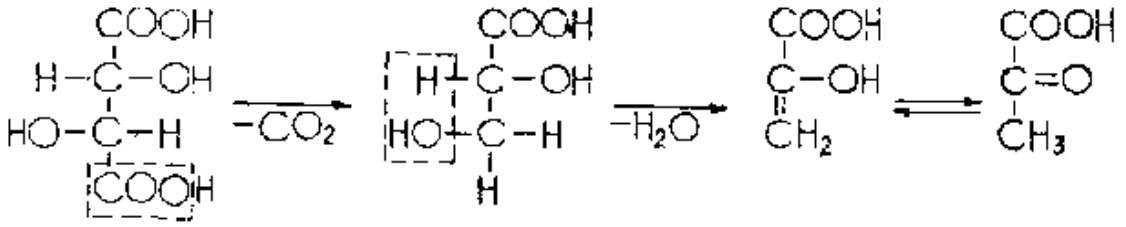
Глиоксаль кислота альдегидларга ва кислоталарга хос реакцияларга киришади. Альдегид группага карбоксил группанинг таъсири натижасида глиоксаль кислота кучли қутбланган бўлади. У оксидланиш реакцияларига жуда осон киришиб оксалат кислотага айланади.



Ишқорлар билан қиздирилганда гликол ва оксалат кислота тузларига айланади (Канниццаро реакцияси):

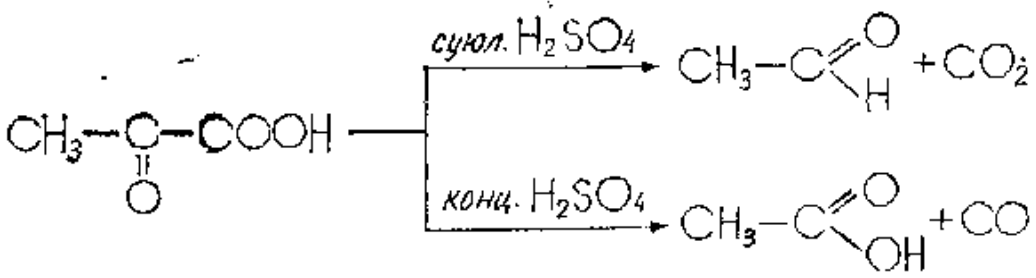


**Пироузум кислота** $CH_3—C(=O)—COOH$ биринчи марта узум кислотани қиздириб олингани учун («pyros» — ҳарорат, олов) шундай деб аталган:



*Узум кислота* *Глицерин кислота* *Енол шакли* *Пироузум кислота*

Пироузум кислота суюқлик бўлиб, 165°С да қайнайди, сув билан хоҳлаган нисбатда аралашади. Пироузум кислота карбонил ва карбоксил группаларига хос барча реакцияларга киришади. Пироузум кислота пропион кислотадан кучли, чунки ундаги карбонил группа карбоксил группа водородига таъсир этиб, бу водородни анча қўзғалувчи қилиб қўяди. Пироузум кислота α-кетокислоталар учун характерли реакцияларга киришади. Чунончи, у суюлтирилган сульфат кислота иштирокида паст температурада қиздирилганда декарбоксилланса, концентрланган сульфат кислота билан қиздирилганда декарбонилланиш реакциясига киришади:




Пироузум кислота одам ва ҳайвонлар организмида углевод ҳамда ёғларнинг оксидланиши ва бижғиши натижасида ҳосил бўлади, модда алмашинувида иштирок этади.

**Ацетосирка кислота ва ацетосирка эфир.** Ацетосирка кислота $CH_3-C(=O)-CH_2-COOH$ қиёмга ўхшаш суюқликдир. Ацетосирка кислота бошқа 3-оксокислоталар каби беқарор бирикма бўлиб, сал қиздирилганда ацетон ва карбонат ангидридга парчаланади:

$$CH_3-C(=O)-CH_2-COOH \rightarrow CO_2 + CH_3-C(=O)-CH_3$$

Аммо унинг тузлари, эфирлари ва бошқа ҳосилалари турғун бирикмалардир. Ацетосирка кислотанинг ҳосилаларидан энг аҳамиятлиси унинг этил эфиридир:

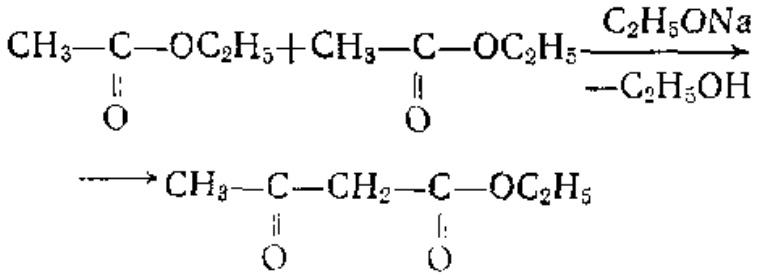
$$CH_3-C(=O)-CH_2-C(=O)-OC_2H_5$$

Ацетосирка кислотанинг этил эфири, одатда, тўғридан-тўғри ацетосирка эфир дейилади. У ёқимли ҳидга эга бўлган рангсиз суюқлик, 181°С да қайнайди.

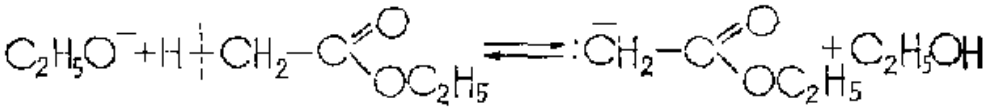
### Олиниши

Ацетосирка эфир саноатда Гейтер-Кляйзен конденсатланиши ёрдамида олинади. Бу конденсатланишда икки молекула сирка

кислотанинг этил эфири натрий алкоголяти катализаторлигида ўзаро таъсирлашади:

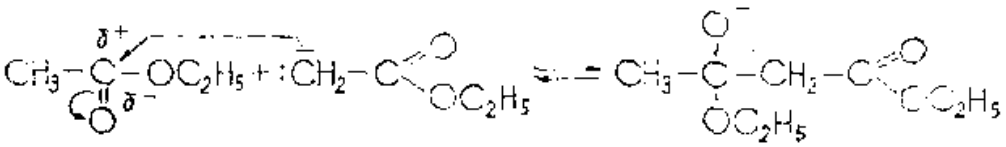


Бу конденсатланишнинг механизми альдол конденсатланиш механизмига ўхшаш бўлиб, биринчи босқичда кучли асос натрий алкоголяти таъсирида этилацетат аниони ҳосил бўлади:

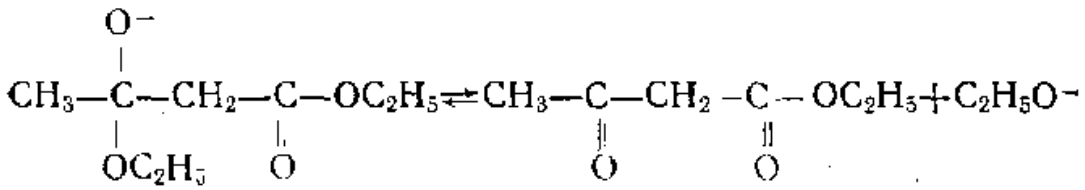


*карбанион*

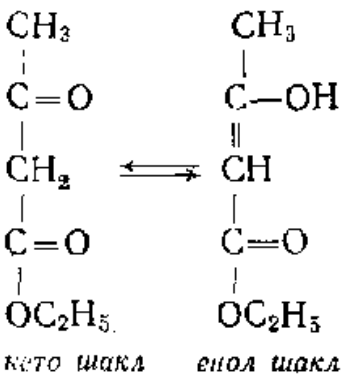
Ҳосил бўлган карбанион жуда кучли нуклеофил бўлиб, у иккинчи молекула этилацетатнинг карбонилидаги углерод атомига *ҳужум қилади:*



Ниҳоят, охирги босқичда этилат- ион (катализатор) ажралиб *ацетосирка эфир ҳосил бўлади:*

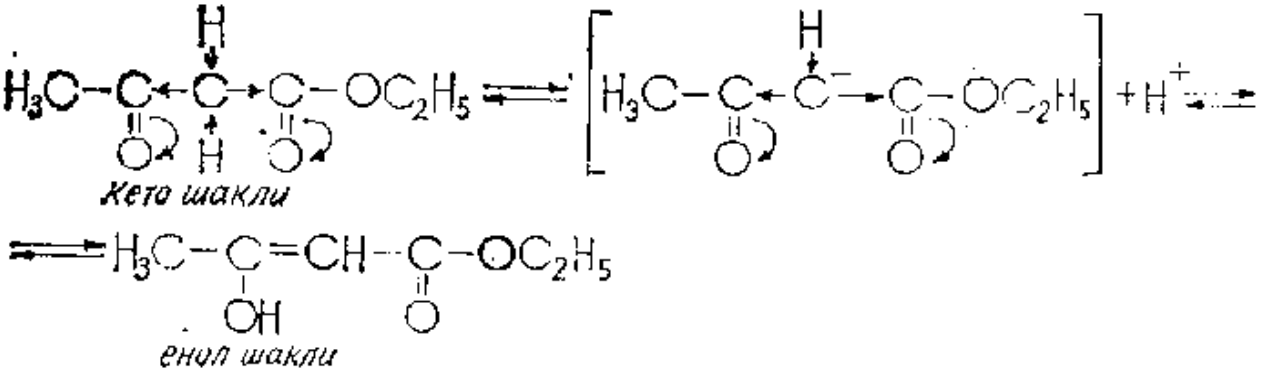


**Тузилиши.** Ацетосирка эфир қуйидаги иккита таутомер шакларнинг йиғиндисидан иборат:



*кето шакл* *енол шакл*

Ацетосирка эфир енол шаклининг ҳосил бўлиши иккита карбонил группа орасида жойлашган метилен группа водородларининг ҳаракатчанлиги билан боғлиқ. Электронларнинг иккала карбонил группа кислородига қуйидаги схема бўйича силжиши ҳисобига метилен группанинг водород атомлари углероддан узилиб чиқиши ва кетон группанинг кислородига бирикиши мумкин:



*Кето шакли*



*енол шакли*

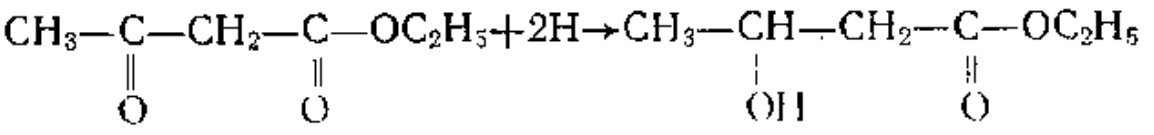
Молекулада кетон ёки енол группанинг мавжудлигига қараб ацетосирка эфирнинг икки шаклини — **кетон** ва **енол** шакллари деб юритилади. Енол шаклининг ҳосил бўлиш реакцияси қайтардир, яъни ўз-ўзидан енол шаклидан кетон шакли ҳосил бўлади.

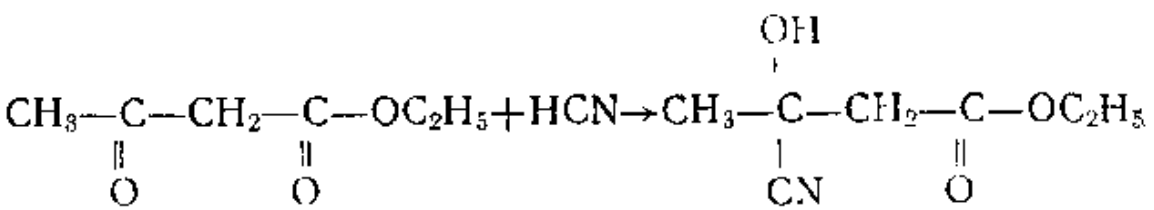
А. М. Бутлеров моддаларнинг бундай ўз-ўзидан бўладиган изомеризацияси мумкинлигини олдиндан кўра билган ва уларни «қайтар изомеризация» деб номлаган.

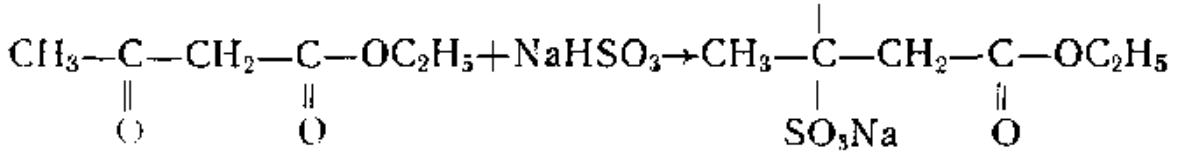
Кейинчалик бу ҳодисани Лаар ўрганиб чиқди ва унга т а у т о м е р и я деган ном берди. Бири иккинчисига ўзаро ўтиб турадиган изомерлар таутомер шакллар ёки таутомерлар деб аталади. Кетон ва енол группаларни бир-бирига ўтиб туриш ҳодисаси к е т о-е н о л т а у т о м е р и я деб аталади.

Ацетосирка эфирнинг иккала изомери ҳам олим Кнорр томонидан *тоза ҳолда ажратиб олинган. У ёки бу таутомер шаклнинг* таутомерлар аралашмасидаги миқдори уларнинг химиявий табиатига, температурага ҳамда эритувчининг қутбланганлигига боғлиқ. Уй температурасида таутомерлар аралашмасидаги кето- шаклнинг миқдори 93% ни, енол- шаклники эса 7% ни ташкил этади.

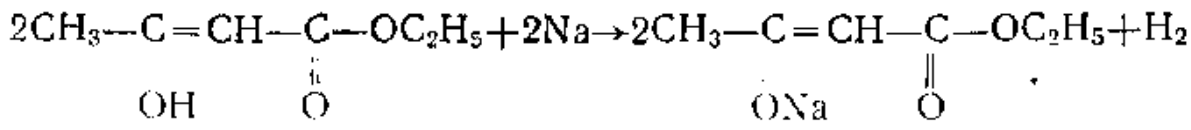
**Химиявий хоссалари.** Ацетосирка эфир икки таутомер шаклда бўлгани учун кетон ҳамда енолларга хос бўлган химиявий реакцияларга киришади. Масалан, у бошқа кетонлар каби водородни, цианид кислотани, натрий биосульфитни бириктириб олади:



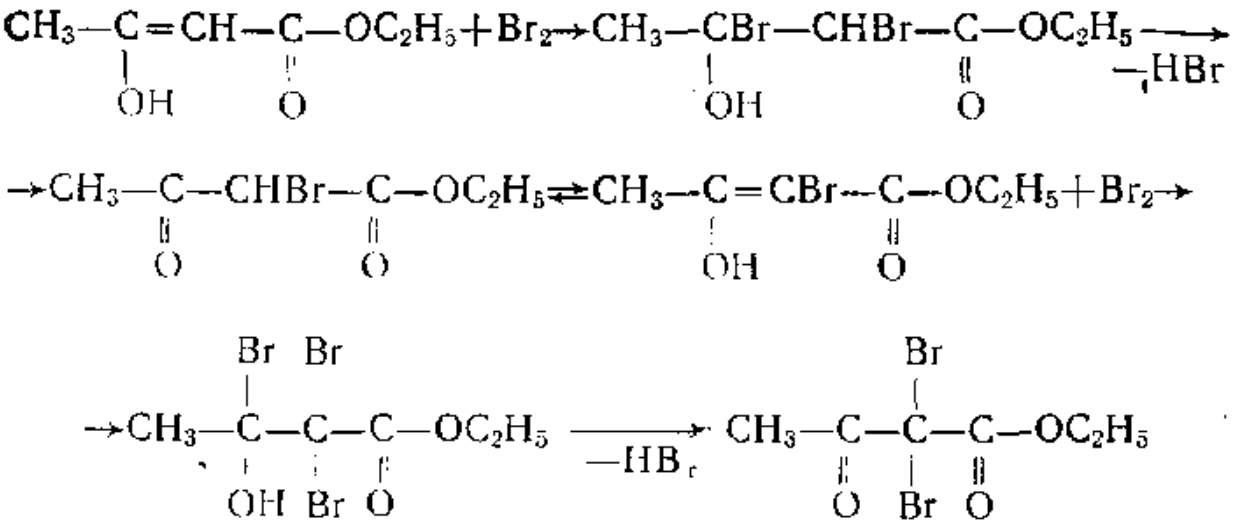




Ацетосирка эфир енол шакли ҳисобига натрий метали, бром ҳамда темир (III)-хлорид эритмаси билан реакцияга киришади:



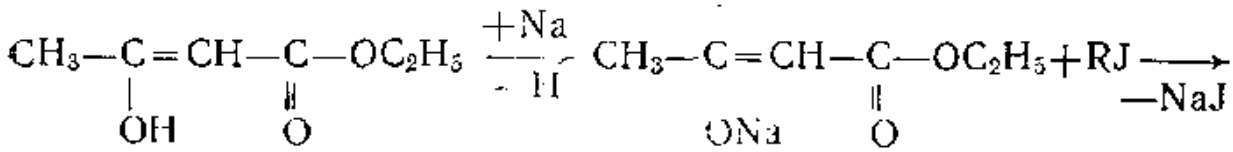
*натрий ацетосирка эфир*

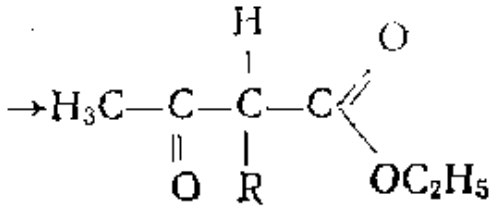


Ацетосирка эфир $FeCl_3$ билан бинафша рангга бўялган ички комплекс бирикма ҳосил қилади.

**Ацетосирка эфир ёрдамидаги синтезлар.** Юқоридаги икки тур реакцияларга осон киришиши ҳамда углерод занжирнинг ҳар иккала карбонил группа ёнидан осон узилиши туфайли ацетосирка эфир ҳар хил синтезларда кенг қўлланилади. Бу синтезлардан баъзиларини, масалан ацетосирка эфир ёрдамида турли кислоталар ва кетонлар олишни кўриб чиқамиз.

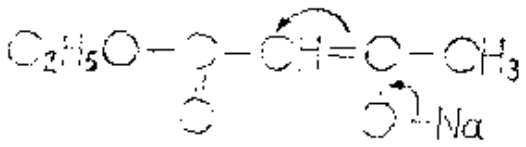
Юқорида айтиб ўтганимиздек, ацетосирка эфирга натрий метали ёки натрий алкоголяти таъсир эттирилганда натрий ацетосирка эфир ҳосил бўлади. Унга галоидалкил таъсир эттирилганда металл кислород билан боғланган бўлишига қарамай, алкил кислород билан эмас, балки углерод билан бирикади ва моноалкилацетосирка эфир ҳосил бўлади:



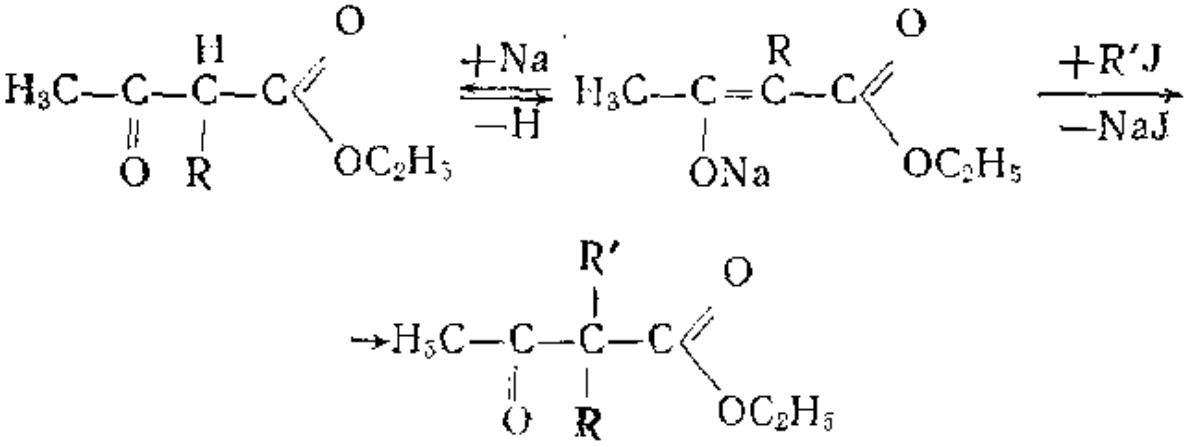


*моноалкилацетосирка эфир*

Реакциянинг бундай йўналишда кетиши натрий ацетосирка эфирда реакцион марказнинг металлга бириккан кислород атомидан метин группанинг углеродига кўчиши билан тушунтирилади:



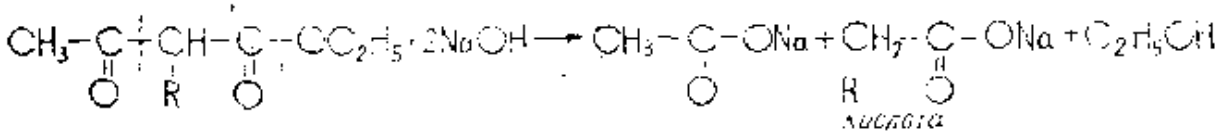
Юқорида ҳосил қилинган моноалкилацетосирка эфирнинг иккинчи ҳаракатчан водородини натрий металлга, сўнгра уни радикалга алмаштириш мумкин, натижада, диалкилацетосирка эфир ҳосил бўлади:



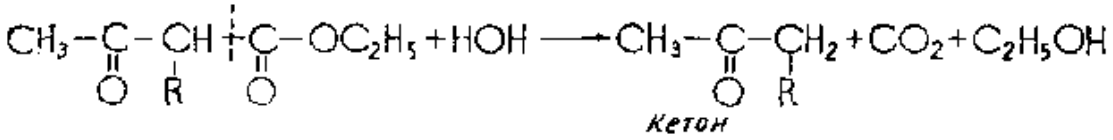
*диалкилацетосирка эфир*

Ацетосирка эфир ва унинг моно- ҳамда диалкилҳосилалари осон парчаланади, бунда шароитга қараб кетон ёки кислоталар ҳосил бўлади:

1. Агар парчаланиш концентрланган ишқор таъсирида қиздириш билан олиб борилса кислоталар ҳосил бўлади:



2. Агар парчаланиш минерал кислоталар таъсирида қиздириш билан ёки суюлтирилган ишқорлар таъсирида совуқда олиб борилса кетон ҳосил бўлади:




Демак, ацетосирка эфирга у ёки бу радикални киритиб, исталган кетон ёки кислотани синтез қилиш мумкин.

Ацетосирка эфир бошқа бир қатор синтезларда ҳам, жумладан, антипирин ва амидопириннинг синтезида қўлланади.

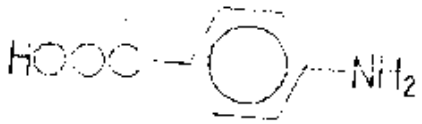
**Оксалатсирка кислота** $HOOC-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_2-COOH$ икки асосли кетонкислоталарнинг намояндасидир. У олма кислота оксидланганда ҳосил бўладиган нормал модда алмашинуви маҳсулоти бўлиб, углеводларнинг парчаланишида муҳим роль ўйнайди. Оксалатсирка кислота, асосан, енол шаклда бўлиши аниқланган:

$$HOOC-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_2-COOH \rightleftharpoons HOOC-\overset{\overset{OH}{|}}{C}=CH-COOH$$

Оксалатсирка кислотанинг диметил эфири 74°С да суюқланадиган қаттиқ модда, диэтил эфири эса 132°С да (24 мм симоб устунида) қайнайди.

**α-Кетоглутар кислота** $HOOC-CH_2-CH_2-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-COOH$ ҳам икки асосли α-кетокислоталарга киради ва углеводларнинг организмда парчаланишида оралиқ маҳсулот сифатида ҳосил бўлади.

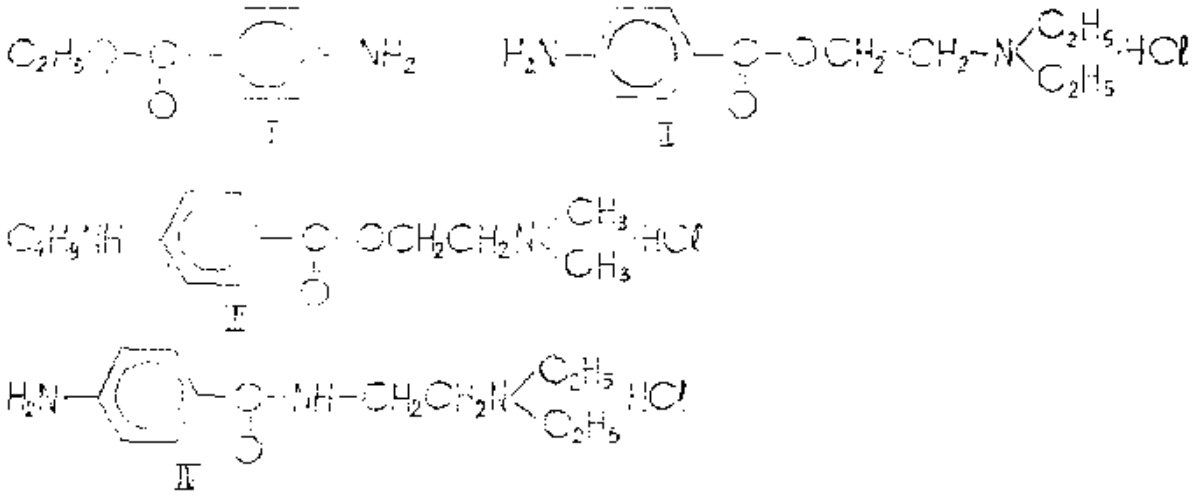
## *п*-АМИНОБЕНЗОЙ КИСЛОТА ВА УНИНГ ЭФИРЛАРИ

*п*-Аминобензой кислота  оқсиллар таркибига кирмайдиган ароматик аминокислота бўлиб, рангсиз кристалл модда. У *п*-нитробензой кислотани қайтариш орқали олинади.

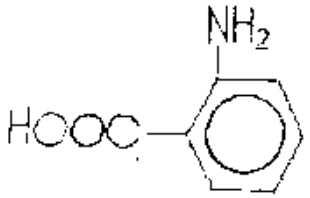
*п*-Аминобензой кислотанинг ҳосилалари оғриқ қолдирувчи таъсир кўрсатади. Медицинада *п*-аминобензой кислота этил эфири (I) анестезин, диэтиламиноэтил эфирининг хлоргидрат тузи (II) новокаин номи билан оғриқни қолдирувчи восита сифатида кенг ишлатилади.

Шунингдек, *п*-бутиламинобензойкислота диметиламиноэтил эфирининг хлоргидрат тузи (III) дикаин номи билан кўз, қулоқ, томоқ, бурун касалликларини даволашда анестетик восита сифатида қўлланилади. *п*-Аминобензой кислота диэтиламиноэтил-

*амиднинг хлоргидрат тузи* (IV) *эса* **новокаинамид** *номи* билан аритмияга қарши восита сифатида ишлатилади.



*о*-**Аминобензой кислота** ёки **антранил кислота** кристалл модда



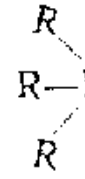
бўлиб, уни ҳам *о*-нитробензой кислотани водород билан қайтариб олиш мумкин. Ҳамма ароматик ва ёғ қатори аминокислоталари каби у ҳам амфотерлик хоссани намоён қилади.

*Антранил кислота* бўёқ ва доривор моддалар синтезида ҳамда озиқ-овқат саноатида кенг ишлатилади.

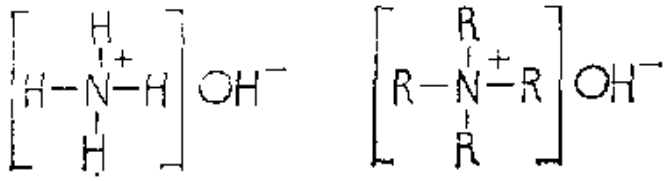
## XIII боб. АЛИФАТИК ВА АРОМАТИК АМИНЛАР

### АЛИФАТИК АМИНЛАР

Бир ёки бир неча водород атоми алифатик углеводород қолдиғига алмашинган аммиак ва аммоний гидроксид ҳосилаларига алифатик аминлар деб айтилади. Аминлар молекуласидаги углеводород радикалларининг *сонига қараб бирламчи* $R—NH_2$, *икки-*

ламчи  NH ва учламчи  бўлади.

*Аммоний группадаги тўрттала водород атоми углеводород радикалига алмашинган бўлса, аммоний гидроксиднинг бундай ҳосилалари тўртламчи аммоний асослар дейилади.*



**Номенклатура ва изомерияси.** Рационал номенклатурага кўра аминларнинг номи углеводород радикаллари номига «амин» сўзини қўшиб ҳосил қилинади. Масалан, $CH_3—NH_2$— метиламин, $(CH_3)_2NH$ — диметиламин, $(CH_3)_3N$— триметиламин, $CH_3—NH—C_2H_5$ — метилэтиламин ва ҳоказо.

Халқаро ўринбосарли номенклатура бўйича аминлар *углеводород ҳосиласи деб қаралиб, одатдагидек узун занжир* топилади, номерланади, аминогруппанинг ўрни кўрсатилади ҳамда углеводород номи олдига «амино» сўзи қўшилади:

Масалан: $H_3C—\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}—CH_3$ 2-аминопропан, $CH_3—\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}—CH_2—CH_3$

2- аминобутан деб номланади.

Аминларнинг изомерияси углерод занжирининг тармоқланиш даражасига, ҳамда радикалларнинг ҳар хил комбинацияда азот билан бирикишига боғлиқ. Масалан, $C_3H_7NH_2$ учун қуйидаги тўртта изомер мавжуддир: $CH_3—CH_2—CH_2—NH_2$ *бирламчи пропиламин*

$CH_3—\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}—CH_3$ *иккиламчи пропиламин*

$CH_3—NH—C_2H_5$ *метилэтиламин*

$CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{N}}—CH_3$ *триметиламин*

## Олиниш усуллари

1. Табиий шароитда аминлар азотли моддаларнинг парчаланиши натижасида ҳосил бўлади. Масалан, оқсиллардан вужудга келувчи аминокислоталарнинг парчаланиши туфайли бирламчи *аминлар ҳосил бўлади.*

2. Галоидалкилларга аммиак таъсир эттириб бирламчи, иккиламчи, учламчи аминлар ҳамда тўртламчи аммоний асослар ҳосил қилинади (А. В. Гофман реакцияси).

Маълумки, аммиак водород галогенид билан аммоний тузи ҳосил қилиб бирикади:

$$NH_3 + HJ \rightarrow [\dot{N}H_4]^+ J^-$$

Шунга ўхшаш, галоидалкиллар ҳам аммиак билан моноалкил тўртламчи аммоний тузини ҳосил қилади:

$$NH_3 + RJ \rightarrow [\dot{N}H_3R]^+ J^-$$

Бу туз аммиакнинг ортиқча қисми билан реакцияга киришиб бирламчи амингa айланади:

$$[\dot{N}H_3R]^+ J^- + NH_3 \rightarrow R{-}NH_2 + [\dot{N}H_4]^+ J^-$$

Иккиламчи аминлар ҳам шунга ўхшаш олинади, бунда галогенли ҳосилага аммиак эмас, балки бирламчи амин таъсир эттирилади. Натижада диалкил тўртламчи аммоний тузи ҳосил бўлади.

$$R{-}NH_2 + RJ \rightarrow [R{-}\overset{R}{\underset{|}{\dot{N}}}H_2]^+ J^-$$

Ушбу туз ҳам аммиак билан бирикади ва иккиламчи амингa айланади:

$$\left[\begin{matrix} R \\ \diagdown \\ \quad \dot{N}H_2 \\ \diagup \\ R \end{matrix}\right]^+ J^- + NH_3 \rightarrow \begin{matrix} R \\ \diagdown \\ \quad NH \\ \diagup \\ R \end{matrix} + [\dot{N}H_4]^+ J^-$$

Учламчи амин ҳам шу тарзда олинади.

$$R_2NH + RJ \rightarrow [\dot{R}_3\dot{N}H]^+ J^-$$

$$[R_3\dot{N}H]^+ J^- + NH_3 \rightarrow R_3N + [\dot{N}H_4]^+ J^-$$

Ниҳоят, учламчи амингa галоидалкил таъсир эттирилса, тўртламчи аммоний асосининг тузи олинади:

$$R_3N + RJ \rightarrow [R_4\dot{N}]^+ J^-$$

Бу реакцияларда аминлар нуклеофил реагент сифатида иштирок этиб, улар молекуласидаги азотнинг эркин электронлар жуфтига электрофил реагент — галоидалкилнинг қутбланган комплекси ёки карбкатиони таъсир этади.

Тўртламчи аммоний асосининг тузига ишқор таъсир эттириб соф тўртламчи асос олиш мумкин:

$$[NR_4]J^- + NaOH \rightarrow [NR_4]OH^- + NaJ$$

Реакция натижасида ҳосил бўлган аралашмадаги аминларнинг қайнаш температуралари ҳар хил бўлганлиги сабабли, улар бир-биридан фракцион ҳайдаш усули билан ажратилади.

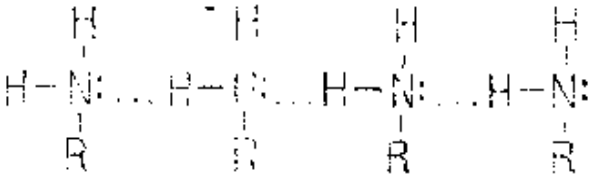
3. Кислота амидларини гипохлорит ва гипобромитлар билан парчалаб бирламчи аминларни олиш:

$$R-C(=O)-NH_2 + NaOBr \rightarrow R-NH_2 + CO_2 + NaBr$$

Гипохлорит ва гипобромитлар таъсирида кислота амидининг парчаланиши Гофманча парчаланиш реакцияси деб юритилади.

**Физикавий хоссалари.** Аминларнинг дастлабки намояндалари — метиламин, диметиламин ва триметиламин одатдаги шароитда аммиакка ўхшаш ўткир ҳидли, сувда яхши эрийдиган газлардир. Аминларнинг ўрта аъзолари суюқлик, юқори аъзолари эса ҳидсиз, сувда эримайдиган қаттиқ моддалар.

Алифатик аминлар учун ҳам, худди спиртлардаги каби, молекулаларининг ассоциацияланиши характерлидир. Амин молекулаларининг ассоциацияланиши водород боғланиш туфайли вужудга келади:

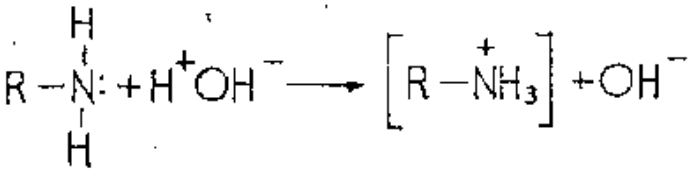


Учламчи алифатик аминларда водород боғланиш йўқ бўлганлиги сабабли уларнинг қайнаш температуралари кичик қийматга эга бўлади.

**Химиявий хоссалари.** 1. Асос хоссалари. Аминлар ҳам аммиак каби асос хусусиятига эга, аммо уларнинг асос хоссалари аммиакникидан бирмунча кучли. Аминлар эритмаларининг ишқорий реакцияси улар сувда эриганда гидроксил ионларининг катта концентрациясини ҳосил қилиши билан изоҳланади ва аммиакнинг сувдаги эритмасини эслатади: $NH_3 + HOH \rightleftarrows [NH_4] + OH$

$$R-NH_2 + HOH \rightleftarrows [R-NH_3] + OH^-$$

Аминларнинг сув билан реакцияси қайтар реакциядир. Ҳосил бўлган асослар оддий шароитда қиздирилганда тез парчаланади ва амин ҳамда сувга ажралади. Юқоридаги реакцияда алифатик аминлар электронодонорлик хоссасини намоён қилади, яъни:



Юқорида айтиб ўтилганидек, алифатик аминлар бирламчи, иккиламчи ва учламчи аминларга бўлинади. Буларнинг қайси бири энг кучли асослик хоссаси намоён қилади? Бу саволга жавоб бериш учун алкилларнинг +I га эга эканлигини ҳисобга олишимиз керак:

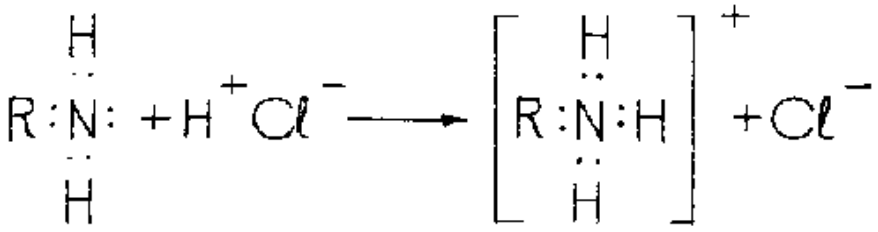


Демак, алифатик учламчи аминларнинг азот атомида электрон зичлик энг катта қийматга эга бўлади, у водород протонини кучлироқ бириктиради, эритмада гидроксил анионларининг концентрацияси кўпроқ бўлади, яъни учламчи аминлар энг кучли асослик хоссага эга.

2. Туз ҳосил қилиши. Аминлар ҳам аммиак сингари қуруқ ҳолда ёки сувдаги эритмаларида кислоталар билан ўзаро реакцияга киришиб туз ҳосил қилади. Масалан, хлорид кислота билан реакция қуйидагича боради:

$$R{-}NH_2 + H^+Cl^- \rightarrow [R{-}\overset{+}{N}H_3]\,Cl^-$$

Амин тузининг ҳосил бўлишини электрон формулалар ёрдамида қуйидагича ифодалаш мумкин:



Туз ҳосил бўлишида кислотанинг водород иони ўзининг мусбат заряди билан азот атомининг умумлашмаган электронлар жуфтига бирикади, бунда амин алмашинган аммоний катионига $[R{-}\overset{+}{N}H_3]$ айланади. Бу катион хлор аниони билан электровалент боғ орқали боғланган.

3. Аминларнинг алкилланиши. Аминларнинг галоидалкиллар билан реакцияга киришиб, аминогруппадаги водородларнинг ра-

дикалларга ўрин алмашинишини Гофман реакциясида батафсил кўриб ўтилган.

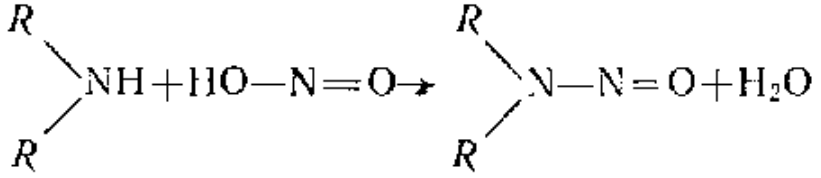
4. **Аминларнинг ацилланиши.** Бирламчи ва иккиламчи аминларга кислота ангидридлари ёки галогенангидридлари таъсир эттирилганда ацилланиш содир бўлиб амидлар ҳосил бўлади. Бу реакция азотдаги водород ҳисобига боради, шунинг учун учламчи аминларда ацилланиш содир бўлмайди.

$$R{-}NH_2 + Cl{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}CH_3 \rightarrow R{-}NH{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}CH_3 + HCl$$

5. **Аминларнинг нитрит кислота билан реакцияси.** Бу реакция ёрдамида бирламчи, иккиламчи ва учламчи аминларни бир-биридан ажратиш мумкин. Бирламчи аминлар нитрит кислота билан реакцияга киришиб спирт ҳосил қилади. Бунда газ ҳолдаги азот ажралиб чиқади.

$$R{-}NH_2 + HONO \rightarrow R{-}OH + N_2 + H_2O$$

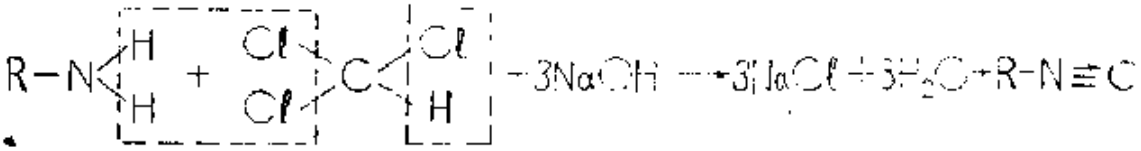
Иккиламчи аминларга нитрит кислота таъсир эттирилганда сув ажралиб чиқади ва нитрозамин ҳосил бўлади:



Иккиламчи аминлардан ҳосил бўлган нитрозаминлар анча барқарор бирикмалардир. Нитрозаминлар — нейтрал моддалар бўлиб, ўзига хос ҳидга эга. Уларда аминогруппанинг асосли хоссаси нитрит кислота қолдиғи билан нейтралланган.

Учламчи аминларга нитрит кислота таъсир эттирилганда улар ўзгармайди, чунки бу реакцияда дастлаб учламчи аминларнинг беқарор нитрит тузлари ҳосил бўлади ва улар тез гидролизланиб қайтадан учламчи аминларга айланади.

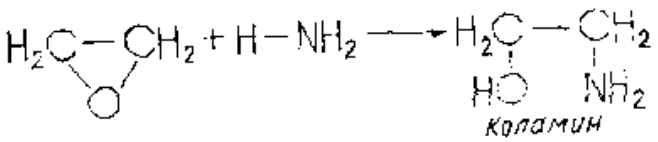
6. **Изонитрил ҳосил бўлиши.** Бирламчи аминлар хлороформ билан ишқорнинг спиртдаги эритмасида қиздирилса, кучли кўнгил айнатувчи ҳидга эга бўлган модда — изонитрил ҳосил бўлади:

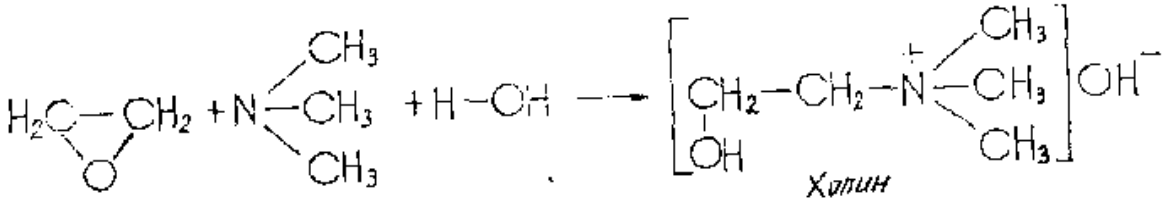


Изонитрил ҳосил бўлиш реакцияси фармацевтика амалиётида муҳим аҳамиятга эга. Бирламчи аминлар туркумига кирувчи баъзи бир доривор моддалар ёки уларнинг таркибий қисмларини

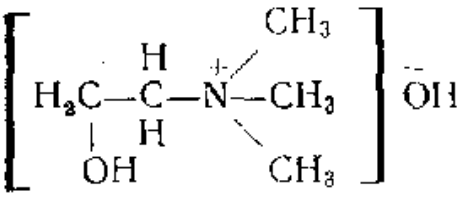
аниқлашда провизорлар ушбу реакциядан кенг фойдаланадилар.

7. Алифатик аминларнинг α-оксид ҳалқаларга таъсири. Аммиак ёки аминлар α-оксид ҳалқаларга таъсир эттирилса, бу ҳалқа узилади ва β-алканоламинлар ҳосил бўлади, масалан:



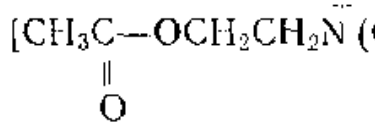




**Холин** (триметил-2-гидроксиэтил аммоний) — гидроксид



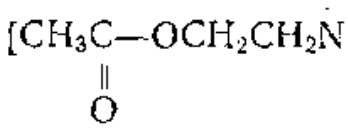
мураккаб липидларнинг таркибига киради ва витаминсимон модда сифатида катта аҳамиятга эга. У организмда ёғ алмашинувини бошқаради.

Холин билан сирка кислотанинг ўзаро таъсирланишидан ҳосил бўлган мураккаб эфир — ацетилхолин



нерв тўқималарда нерв импульсларни ўтказишда воситачидир.

Медицинада холин ҳосилаларидан **ацетилхолинхлорид**



қон томирларни кенгайтирувчи восита сифатида ишлатилади.

### Айрим намояндалари

**Метиламин** $CH_3NH_2$ — газсимон модда, ҳиди аммиак ҳидини эслатади. У баъзи ўсимликлар организмида учрайди.

**Диметиламин** $(CH_3)_2NH$ — газсимон модда, ҳиди аммиак ҳидига ўхшаш. У оқсил моддалар чиринганда ҳосил бўлади.

**Триметиламин** $(CH_3)_3N$ — газсимон модда, концентрланган ҳолда аммиак ҳидига ўхшаш ҳидни эслатади, суюлтирилган эритмасининг ҳиди эса сасиган балиқ ҳидига ўхшайди. Триметиламин

табиатда кўп тарқалган. У кўп миқдорда селёдка намакопида ҳамда баъзи бир дўлана гулида учрайди.

## АРОМАТИК АМИНЛАР

Аммиак ёки аммоний гидроксиддаги бир ёки бир неча водород атомининг углеводород қолдиғига алмашиниши натижасида ҳосил бўладиган бирикмалар ароматик аминлар дейилади. Шуниси борки, ароматик аминларда углеводород қолдиғининг лоақал биттаси ароматик углеводород радикали бўлиши шарт.

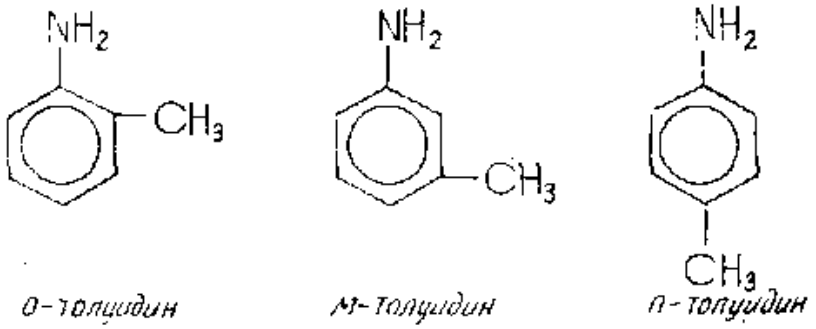
Ароматик аминлар ҳам радикалга алмашинган водород атомлари сонига қараб бирламчи, иккиламчи, учламчи аминларга ҳамда тўртламчи арилалкиламмоний асосига бўлинади. Тўртламчи арилалкиламмоний асосининг молекуласида аммоний гидроксидининг тўртта водород атомлари арил ва алкил радикалларига алмашган бўлади: $[ArAlk_3N]OH$. Бу формулада Ar — ароматик углеводород қолдиғи бўлса, Alk — алифатик углеводород қолдиғидир.

### БИРЛАМЧИ АРОМАТИК АМИНЛАР

Аммиак молекуласидаги битта водород атомининг ароматик углеводород қолдигига алмашиниши натижасида ҳосил бўлган бирикмалар бирламчи ароматик аминлар дейилади.

**Номенклатураси.** Кўпчилик ароматик аминларнинг номи уларнинг биринчи намояндаси анилин номидан ҳосил қилинади (нитроанилин, броманилин ва ҳоказо). Анилин сўзи индиго бўёғи номидан келиб чиққан. Анилин биринчи марта индигони қуруқ ҳайдаш йўли билан ҳосил қилинган («индиго» испан тилида anil дейилади).

Ядросида битта метил группа сақланган анилинлар толуидинлар $C_6H_4(CH_3)NH_2$ деб юритилади. Толуидинлар учта изомер кўринишида мавжуд бўлади:

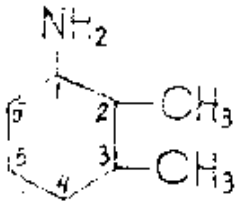



*о-Толуидин* *м-Толуидин* *п-Толуидин*

Иккита метил группа сақлаган анилин ҳосилалари ксилидинлар $C_6H_3(CH_3)_2NH_2$ деб юритилади.

Рационал номенклатурага кўра аминлар номи ўринбосарлар ва бензол номидан келтириб чиқарилади. Масалан, ани-

лин аминобензол деб аталади. Мураккаброқ вазиятларда ўринбосарлар ҳолатини ифодалаш учун бензол ҳалқасидаги углерод атомлари номерланади. Масалан, ксилидиннинг қуйидаги изомерини *2, 3-диметил-1-аминобензол деб аталади.*




## Олиниш усуллари

Ароматик аминлар ароматик нитробирикмаларни қайтариш усули билан олинади:

$$C_6H_5—NO_2+6H\rightarrow C_6H_5—NH_2+2H_2O$$

Н. Н. Зинин томонидан очилган бу реакцияни биз аввал кўриб ўтган эдик.

**Физикавий хоссалари.** *Ароматик аминлар мойсимон суюқлик* ёки қаттиқ моддалар бўлиб, одатда қўланса ҳидли ва заҳарлидир. *Ароматик аминларнинг дастлабки намояндалари сувда оз* эрийди.

**Химиявий хоссалари.** 1. Кучсиз асосли хоссаси. Ароматик аминлар аммиак ва алифатик аминларга нисбатан кучсиз асослардир. Масалан, анилин эритмаси қизил лакмусни кўкартирмайди. Шунга қарамай ароматик аминлар кучли минерал кислоталар билан туз ҳосил қилади. Масалан, анилин хлорид кислота билан сувда яхши эрийдиган анилин хлорид тузини, сульфат кислота билан эса сувда жуда ёмон эрийдиган анилин гидросульфат тузини ҳосил қилади:

$$C_6H_5NH_2+HCl\rightarrow [C_6H_5\overset{+}{N}H_3]Cl^-$$

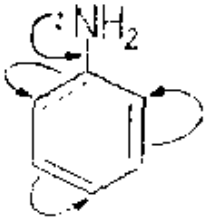
*анилин хлорид*

$$C_6H_5NH_2+HSO_4H\rightarrow [C_6H_5\overset{+}{N}H_3]HSO_4^-$$

*анилин гидросульфат*

Бу эса бирламчи ароматик аминларда жуда кучсиз бўлса-да, асос хосса борлигини исботлайди.

Ароматик аминларда азотнинг умумлашмаган электронлар жуфти ҳалқанинг π-электронлари билан ўзаро таъсирланиши туфайли ҳалқа томон силжийди ва азотда электрон зичлиги камаяди:

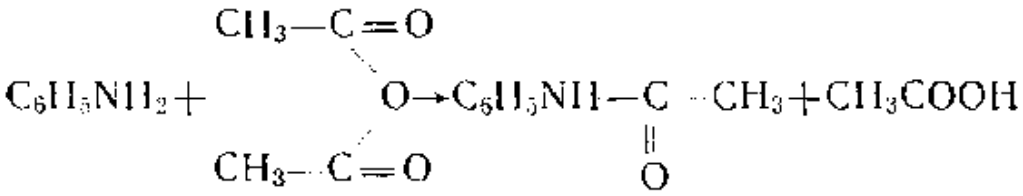


Шунинг натижасида унинг асос хоссалари кучсизланади.

2. *Аминогруппа водородларининг алмашиниш реакциялари.*

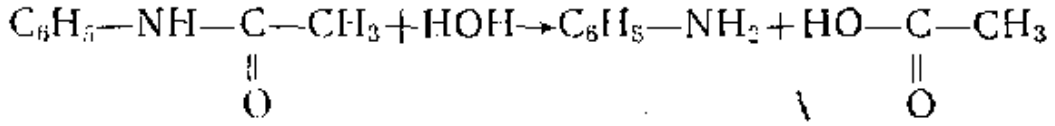
а) Аминогруппадаги водород атомларининг алкилларга алмашинишини алифатик аминлардаги каби кечади.

б) Аминогруппадаги водород атомининг кислота қолдиғи — ацилга алмашинишини натижасида а н и л и д л а р ҳосил бўлади. Масалан, анилинга сирка ангидрид таъсир эттирилганда ацетанилид ҳосил бўлади:



*ацетанилид*

Анилидларни алмашинган амидлар деб қараш мумкин. Улар амидларга хос бўлган реакцияларни беради. Масалан, кислота амидлари каби анилидлар гидролизланиб дастлабки амин ва кислотага ўтади.



*ацетанилид* *анилин* *сирка кислота*

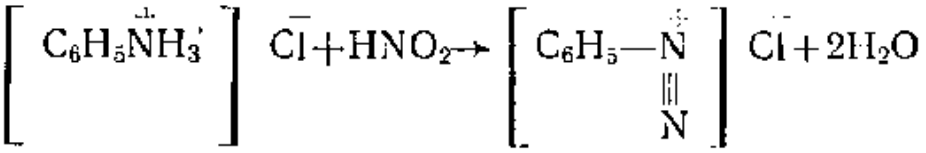
Ацетанилид *иситмани туширадиган дастлабки синтетик дорилардан* бири бўлиб, медицинада а н т и ф е б р и н (anti — қарши ва febris — иситма) номи билан ишлатилар эди. Кейинчалик антифебрин қизил қон таначаларини эритиб юбориш хоссасига эга эканлиги аниқланди. Шунинг учун у ҳозирги вақтда, асосан, ветеринарияда ишлатилади.

в) Аминогруппадаги водород атомлари ароматик альдегид қолдиғига алмаштирилса азометинлар ёки Шифф асослари деб аталувчи бирикмалар ҳосил бўлишини илгари кўриб ўтган эдик (290-бетга қ).

3. Изонитриллар ҳосил бўлиши. Худди алифатик аминлар каби, ароматик аминлар ҳам хлороформ ва натрий гидроксиднинг спиртдаги эритмаси таъсирида изонитриллар ҳосил қилади.

4. Диазобирикмаларнинг ҳосил бўлиши. Бирламчи ароматик аминлар тузига *нитрит кислота* таъсир эттирилганда диазоний

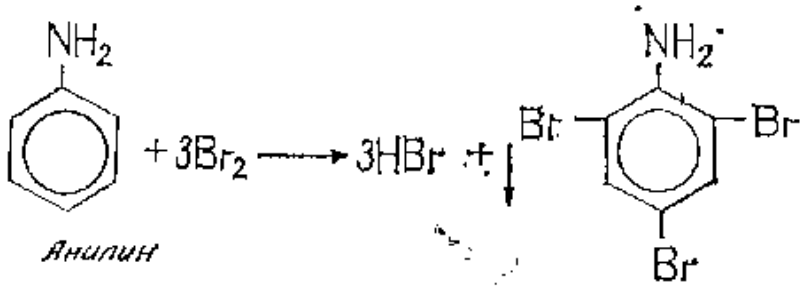
тузлари ҳосил бўлади, ваҳоланки бирламчи алифатик аминлар нитрит кислота таъсирида спирт ҳосил қилиб, газ ҳолидаги азотни ажратиб чиқарар эди. Демак, шу реакция ёрдамида бирламчи ароматик аминларни бирламчи алифатик аминлардан фарқ қилиш мумкин:



*диазоний тузи*

Диазоний тузлари қатор синтезларда, жумладан, азобўёқлар синтезида оралиқ маҳсулотлари сифатида муҳим аҳамиятга эга.

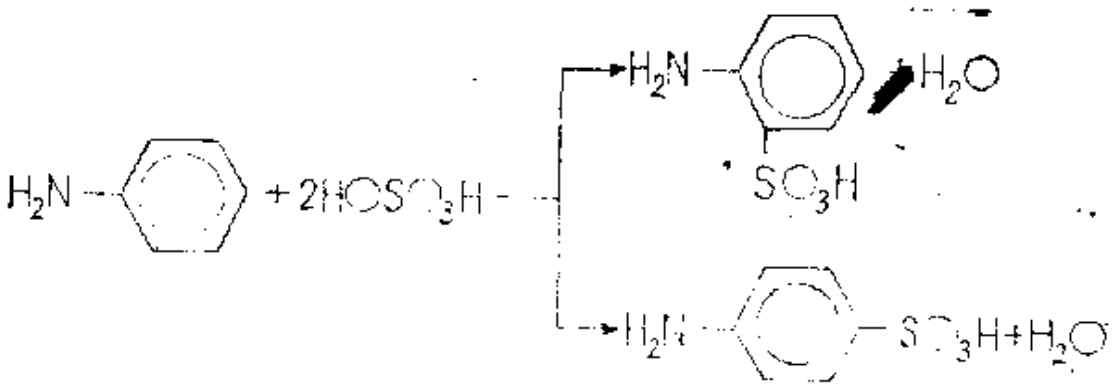
5. Бензол ҳалқасидаги водород атомларининг алмашиниш реакциялари. Бензол ҳалқасида электронодонор аминогруппа — $NH_2$ нинг мавжудлиги туфайли + М-эффект вужудга келади, ҳалқадаги электрон зичлик ошади. Бу эса ҳалқадаги водород атомларининг, айниқса *о*- ва *п*-ҳолатдагиларининг активлигини оширади, шу туфайли бирламчи ароматик аминлардаги бу водород атомлари осон галогенланади, сульфоланади, нитроланади ҳамда гидроксил группа ва бошқаларга осонлик билан алмашинади. Масалан, ароматик аминларга оддий шароитда бром суви таъсир эттирилганда бензол ядросидаги учта водород атоми галогенга алмашинади ва сувда ёмон эрийдиган триброманилин чўкмага тушади:



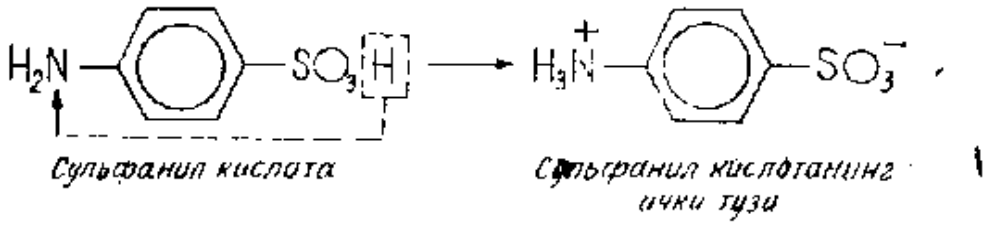
*Анилин* *Триброманилин*

Бу реакция миқдорий ўзгариш билан бориши туфайли ундан фармацевтик анализда анилин ҳосилалари миқдорини аниқлашда фойдаланилади.

Ароматик аминлар сульфоланганда ҳам бензол ҳалқасидаги водород атомлари осонлик билан сульфогруппага алмашинади. Масалан, анилин сульфоланганда *о*- аминобензолсульфокислота ва, асосан, *п*-аминобензолсульфокислота, бошқача айтганда, сульфанил кислота ҳосил бўлади:

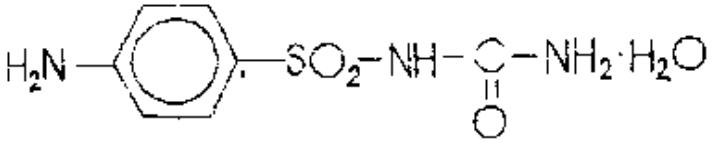


Сульфанил кислота молекуласида асосли хоссага эга бўлган *аминогруппа* ва *кислотали хоссага эга бўлган* сульфогруппа бўлганлиги туфайли у ички туз ҳолида мавжуд. Ички туз ҳосил бўлишида аминогруппа кислота қолдиги сульфогруппадан водород ионини бириктириб олади:



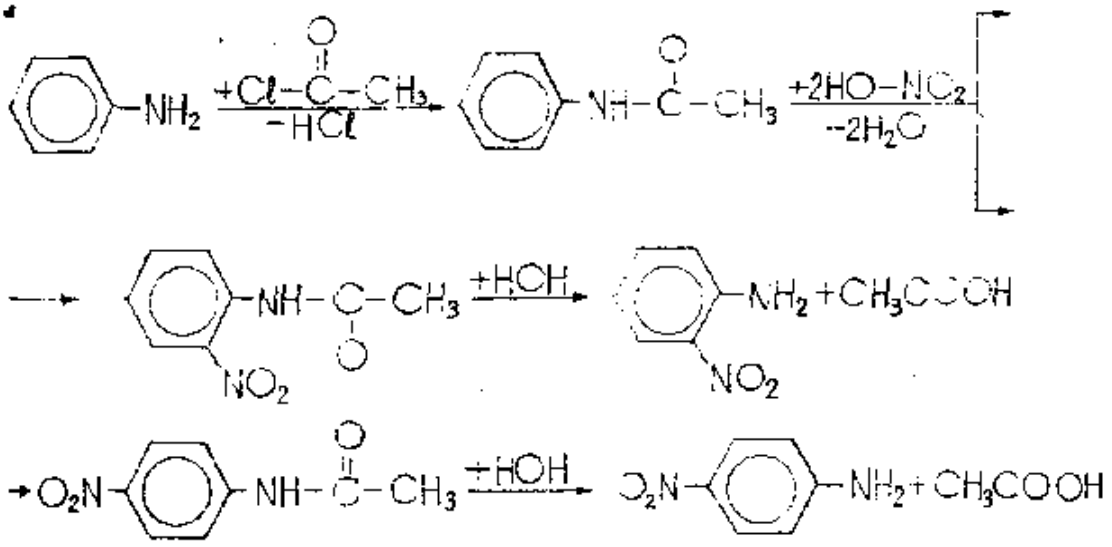

Сульфанил кислота кўпгина синтезлар, шу жумладан бўёқ ва дори моддалар синтезида оралиқ маҳсулот сифатида катта аҳамият касб этади.

Сульфанил кислота уреиди **уросульфан** номи билан медицинада сийдик йўллари касалликларини даволашда ишлатилади:



У оқ кристалл модда, сувда кам, спиртда қийин, суюлтирилган кислота ва ишқор эритмаларида осон эрийди.

Анилинни тўғридан-тўғри нитрат кислота билан нитролаш мумкин, лекин нитроанилинлар кам миқдорда ҳосил бўлади, чунки нитрат кислота оксидловчи сифатида ҳам таъсир қилади ва натижада кўп миқдорда смола ҳосил бўлади. Шунинг учун нитролаш реакцияси ацетанилид билан олиб борилади:



6. **Оксидланиши.** Ароматик бирламчи аминлар аминогруппа — $NH_2$ нинг мавжудлиги туфайли осон оксидланиш хусусиятига эга. Масалан, анилин ҳатто ҳавода оксидланиб, аввал сариқ, сўнгра эса қўнғир тусга киради.

Анилинга оксидловчилар, масалан, хлорли оҳак таъсир эттирилса, анилин оксидланиб аввал бинафша ранг ҳосил бўлади, сўнгра у хира-бинафша рангга ўтади. Бу реакциядан кўпинча анилинни аниқлашда фойдаланилади.

Анилин кучли оксидловчилар, масалан, $K_2Cr_2O_7$ ва суюлтирилган сульфат кислота билан қиздирилганда аввал э м е р а л ь д и н, сўнгра эса а н и л и н қ о р а с и деб аталувчи бўёқ моддалар ҳосил бўлади. Анилин қораси кўп миқдорда ишлаб чиқарилади ва териларни бўяшда ишлатилади.

## ИККИЛАМЧИ АРОМАТИК АМИНЛАР

Аммиак молекуласидаги иккита водород атомининг углеводород қолдиғига алмашинишни натижасида ҳосил бўлган бирикмалар и к к и л а м ч и а р о м а т и к а м и н л а р деб юритилади. Иккиламчи ароматик аминлар икки хил бўлади: иккиламчи соф ароматик аминлар ва иккиламчи алифатик-ароматик аминлар.

Иккиламчи соф ароматик аминларда ҳар иккала радикал ароматик углеводород қолдиғидан иборат бўлади. Уларнинг энг оддий намояндаси дифениламиндир: $C_6H_5—NH—C_6H_5$

Иккиламчи алифатик-ароматик аминларда битта радикал ароматик углеводород қолдиғидан, иккинчи радикал эса тўйинган алифатик углеводород қолдиғидан иборат бўлади. Уларнинг энг оддий намояндаси метилфениламиндир: $C_6H_5—NH—CH_3$

Иккиламчи аминларнинг ҳар икки тури баъзи хоссалари билан бир-бирига ўхшаш бўлса, бошқа хоссалари билан бир-биридан кескин фарқ қилади. Масалан, иккиламчи аминларнинг ҳар икки тури нитрит кислота билан нитрозоаминлар ҳосил қилса, асос хоссаларига кўра кескин фарқ қилади. Иккиламчи соф ароматик аминларнинг асос хоссаси бирламчи ароматик аминларникидан

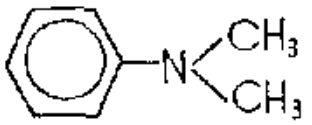
кучсиз, чунки уларда аммиак қолдиғининг асос хоссасини сусайтирувчи иккита фенил группа мавжуд. Шунинг учун ҳам дифениламин концентрланган сульфат кислота билан реакцияга киришиб туз ҳосил қилса-да, бу туз сув таъсирида тўла гидролизланади ва дифениламин ажралиб чиқади.

Иккиламчи алифатик-ароматик аминлар бирламчи ароматик аминларга қараганда кучлироқ асос хоссасига эга.

## УЧЛАМЧИ АРОМАТИК АМИНЛАР

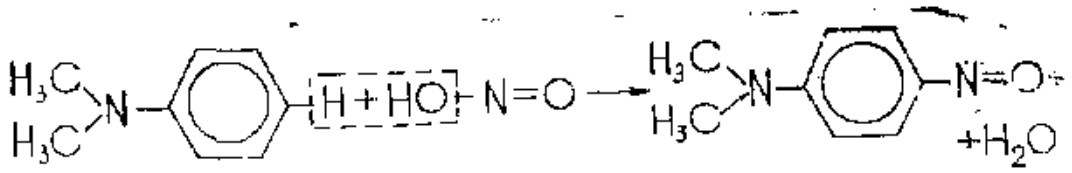
Аммиак молекуласидаги учала водород атомининг углеводород қолдигига алмашинуви натижасида ҳосил бўлган бирикмалар *учламчи ароматик аминлар деб юритилади.* Улар ҳам худди иккиламчи ароматик аминлар каби икки хил бўлади: учламчи соф ароматик аминлар (ҳар учала радикал ароматик углеводород қолдигидан иборат) ва учламчи алифатик-ароматик аминлар (молекулада ҳам ароматик, ҳам алифатик углеводород қолдиғи бор).

Учламчи соф ароматик аминларнинг энг оддий намояндаси трифениламин $(C_6H_5)_3N$ бўлса, учламчи алифатик-ароматик аминларнинг энг оддий намояндаси диметиланилиндир:



Учламчи соф ароматик аминларда аммиак қолдиғи учун хос бўлган кучсиз асос хосса учта фенил радикаллари таъсирида мутлақо йўқотилган. Шунинг учун ҳам трифениламин кислоталар билан туз ҳосил қилмайди. Учламчи алифатик-ароматик аминлар эса кучли ифодаланган асос хоссасига эга.

Учламчи алифатик аминлардан фарқли равишда учламчи ароматик аминлар нитрит кислота билан реакцияга киришади. Учламчи алифатик-ароматик аминларга нитрит кислота таъсир эттирилса, реакция ароматик ҳалқадаги водород билан ўрин алмашиниш ҳисобига боради (С-нитрозолаш). Масалан, диметиланилинга нитрит кислота таъсир эттирилганда *п*-нитрозодиметиланилин ҳосил бўлади:



Агар ядродаги *п*-ҳолат банд бўлса, у вақтда нитрозогруппа *о*-ҳолатга йўналади. *С-нитрозолаш реакцияси электрофил ўрин олиш реакциясидир.*

Учламчи соф ароматик аминлар, масалан, трифениламин, ни-

трит кислота билан концентрланган сульфат кислота иштирокида реакцияга киришиб, кўк рангдаги бўёқ моддаларни ҳосил қилади.

## Айрим намояндалари

**Анилин** $C_6H_5NH_2$ 182°С да қайнайдиган, рангсиз, сувда ёмон эрийдиган мойсимон суюқлик. Ҳавода туриб қолса анилин тезда қорайиб қолади, нафас йўллари орқали организмга кириб қолса, кишини заҳарлайди — бош айланиш ва кўнгил айниш аломатлари пайдо бўлади. Анилин химия саноатининг асосий маҳсулотларидан ҳисобланади ва ҳар йили бир неча ўн минг тонналаб ишлаб чиқарилади. *У анилин-бўёқ саноатининг энг асосий хом ашёси* бўлиши билан бирга, бир қанча муҳим доривор моддалар, *портловчи бирикмалар ишлаб чиқаришда қўлланилади.*

**Толуидинлар** $CH_3—C_6H_4—NH_2$ юқорида кўриб ўтилганидек уч та изомер кўринишида бўлиб, тегишли нитротолуолларни қайтариб олинади. Бу изомерлардан *п*- толуидин кристалл модда, *о*- ва *м*- толуидинлар эса суюқлик. Толуидинлар саноатда бўёқлар ишлаб чиқаришда кенг ишлатилади.

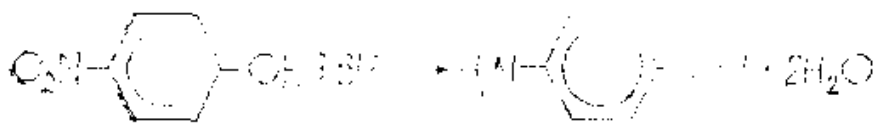
**Дифениламин** $C_6H_5—NH—C_6H_5$ 53,5°С да суюқланадиган кристалл модда, сувда деярли эримайди, органик эритувчиларда эса яхши эрийди.

Дифениламиннинг концентрланган сульфат кислотадаги эритмаси нитрат, нитрит кислоталар, шунингдек баъзи бир кучли оксидловчилар билан интенсив кўк рангга бўялади. Бу реакциядан аналитик химияда нитрат ва нитрит кислоталарни аниқлашда *фойдаланилади.*

Дифениламин гетероцикллик бирикмаларнинг синтезида, бўёқлар ишлаб чиқаришда кўп миқдорда ишлатилади.

***п*-Аминофенол.**  Анилин молекуласи

ҳалқасидаги водород атомлари гидроксилга алмаштирилса турли аминофеноллар ҳосил бўлади. Уларнинг ичида энг аҳамиятлиси *п*- аминофеноллдир. *п*- Аминофенол *п*- нитрофенолни водород билан қайтариб олинади:

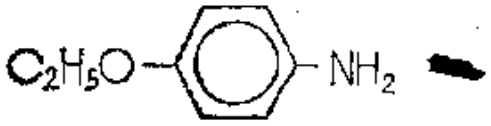


*п*- Аминофенол амфотер бирикма, у кислоталар билан ҳам, ишқорлар билан ҳам тузлар ҳосил қилади, сувда яхши эрийди. + М-эффект туфайли гидроксил ва аминогруппалар ҳалқадаги электрон зичликни кўпайтириб, *п*- аминофенолнинг реакцион қобилиятини оширади.

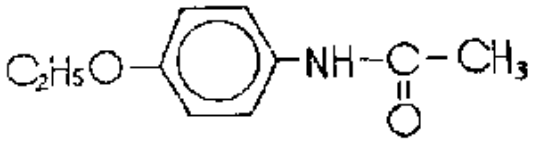
*п*- Аминофенол жуда осон оксидланадиган модда, шунинг учун

ҳам у фотографияда очилтиргич сифатида кенг ишлатилади. *п*-Аминофенол ҳам аминогруппа, ҳам фенол гидроксили ҳисобига турли-туман реакцияга киришиб ҳар хил бирикмалар ҳосил қилади. Улар ичида энг аҳамиятлиси *п*-фенетидин, фенацетин ва парацетамолдир.

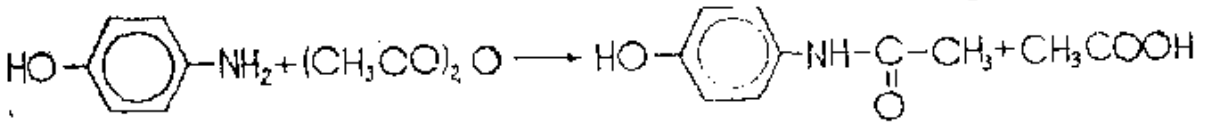
*п*-Аминофенолнинг этил эфири *п*-фенетидин деб аталади:



*п*-Фенетидин ацетилланганда иситма туширадиган ва оғриқни қолдирадиган модда фенацетин ҳосил бўлади:



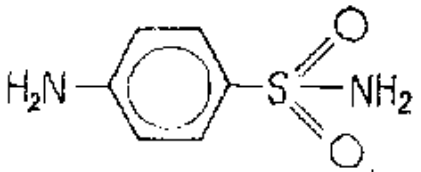
Парацетамол *п*-аминофенолнинг N-ацетилли ҳосиласидир. Уни олиш учун *п*-аминофенол сирка ангидрид билан ацетиллана-ди:



*Парацетамол*

Парацетамол медицинада оғриқни қолдирувчи ва иситмани туширувчи модда сифатида кенг ишлатилади.

**Сульфанил кислота амиди** ёки **оқ стрептоцид** ҳозирги замон медицинасида кенг қўлланиладиган ва сульфаниламидлар деб аталадиган препаратларнинг энг оддий намояндасидир.



*Сульфанил кислота амиди*
*(Сульфаниламид ёки оқ стрептоцид)*

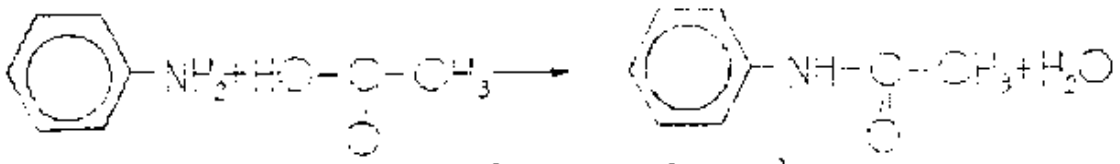
Сульфанил кислота амиди турли стрептококк ва пневмококк микробларини йўқотишда, унинг ҳосилалари эса юқумли касалликларни даволашда ишлатилади.

Норсульфазол, этазол, сульфазин, сульгин, марфанил, сульфазол, сульфодимезин сульфаниламид ҳосилалари бўлиб, улар

молекуласи учун $-\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{S}}-NH_2$ сульфамид группа характерлидир.

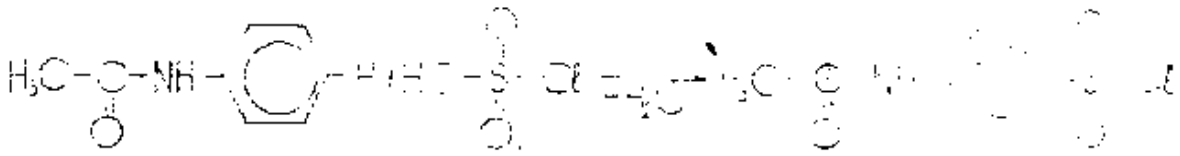
Оқ стрептоцид фармацевтика саноатида кўп миқдорда синтез қилинади. Бу синтез бир неча босқичда амалга оширилади:

1) анилин молекуласидаги аминогруппани «ҳимоя қилиш» мақсадида анилин ацетилланиб антифебрингга ўтказилади:

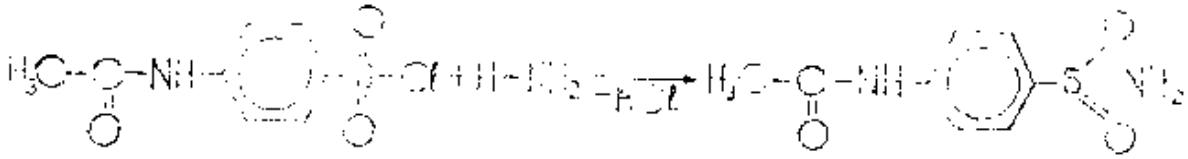


*Антифедрин*

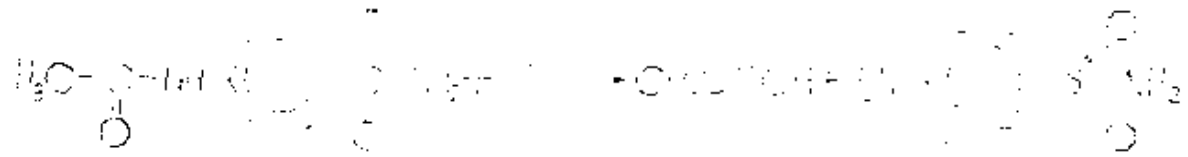
2) антифебрингга хлорсульфон кислота таъсир эттирилади. Бунда *п*-ҳолатдаги водород хлорсульфон кислотанинг қолдиғига ўрин алмашинади:



3) ҳосил қилинган бирикмага аммиак таъсир эттирилса, хлорсульфон кислота қолдиғидаги галоген аминогруппага алмашинади ва сульфамид группа ҳосил бўлади:



4) олинган амид суюлтирилган кислоталар иштирокида гидролизланса оқ стрептоцид ва сирка кислота ҳосил бўлади:



Оқ стрептоцид — оқ кристалл модда бўлиб, сувда ёмон эрийди. У стрептококк микробларини йўқотишда яхши натижалар беради. Оқ стрептоциднинг қўшимча зарарли таъсир қилиш хусусияти мавжудлиги сабабли кейинги йилларда оқ стрептоцид ўрнида унинг ҳосилалари кенг қўлланила бошланди.

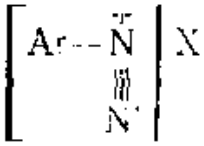
## XIV боб. ДИАЗО- ВА АЗОБИРИКМАЛАР

Иккита бир-бири билан боғланган азот атомларини тутган ва бу азотлардан бири углеводород радикали, иккинчиси органик ёки анорганик қолдиқ билан боғланган $ArN_2X$ формулали моддалар диазобирикмалар дейилади.

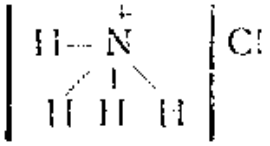
Бу формулада Ar — ароматик углеводород қолдиғи бўлса, X — кислота қолдиғи ёки гидроксил. Молекуласининг тузилишига қараб ароматик диазобирикмалар $ArN_2X$ икки турга бўлинади:

1) ҳақиқий диазобирикмалар, бу бирикмаларда ҳар иккала азот атоми уч валентли бўлиб, Ar—N=N—X тузилишга эга бўлади;

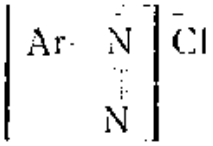
2) диазоний тузлари, бу бирикмаларда битта азот уч валентли, иккинчи азот атоми эса аммоний тузларидаги азот каби тўрттa ковалент ва битта электровалент боғ тутган бўлади:



Диазоний тузлари аммоний тузлари сингари тузилган, яъни диазоний тузини аммоний тузидаги битта водород атоми ароматик углеводород қолдиғи билан, қолган учта водород атоми эса уч валентли азотнинг битта атоми билан алмашинишидан ҳосил бўлган модда, деб қараш мумкин:

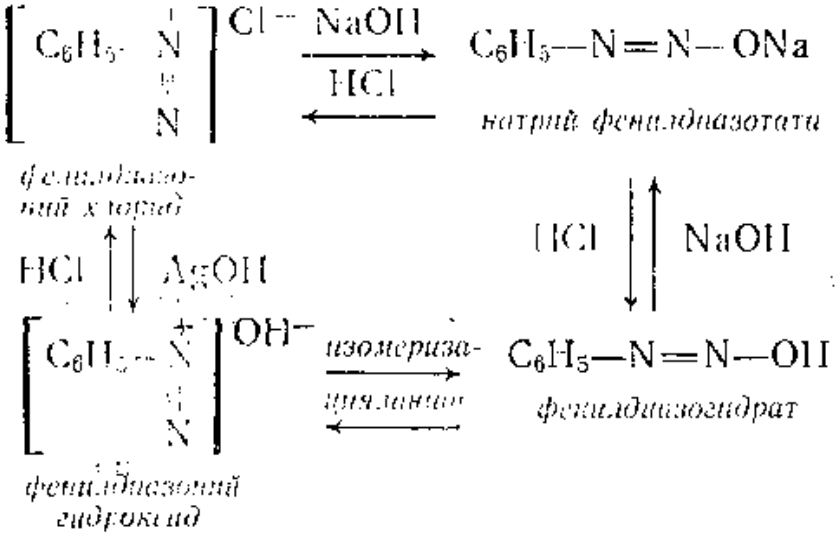


*аммоний хлорид*



*ариддиазоний хлорид*

Текширишлар натижасида диазобирикмаларнинг сувли эритмаларда бир неча таутомер шаклларда бўлиши, бу шаклларнинг ўзаро кислота- асосли мувозанатда эканлиги ҳамда уларнинг ўзўзидан бир-бирига ўтиб туриши аниқланган. Қуйида диазобирикмалар турли шаклларининг ўзаро бир-бирига ўтиб туриши оддий моддалар мисолида келтирилган:



Схемадан кўриниб турибдики, диазобирикмалар кучли кислотали муҳитда диазоний тузи шаклида, кучли ишқорий муҳитда диазотатлар кўринишида, муҳитнинг бошқа қийматларида эса ўзаро изомер бўлган диазоний гидроксид ва диазогидрат шаклларида бўлар экан.

### Олиниши

Диазоний тузини ҳосил қилиш учун бирламчи ароматик амин тузининг эритмасига кислотали муҳитда нитрит кислота таъсир эттирилади:

$$[C_6H_5-\overset{+}{N}H_3]\bar{C}l + HO-NO \rightarrow [C_6H_5-\overset{+}{N}\overset{\|}{N}]\bar{C}l + 2H_2O$$

*фенилдиазоний хлорид*

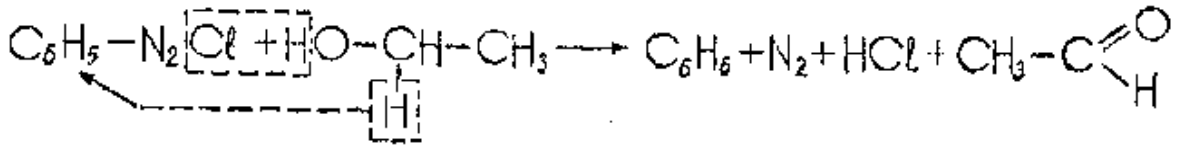
Бирламчи ароматик аминлардан диазоний тузларининг ҳосил бўлиш реакцияси *диазотлаш* деб аталади.

**Хоссалари.** Диазоний тузлари сувда яхши эрийдиган моддалардир. Аммо, шунга қарамай, диазоний тузлари камдан-кам ҳоллардагина сувдаги эритмаларидан ажратиб олинади, чунки биринчидан, диазоний тузлари қуруқ ҳолда бирор зарба таъсирида кучли портлайдиган моддалардир, иккинчидан кейинги реакцияларни сувдаги эритмада олиб бориш мақсадга мувофиқ бўлади.

Диазоний тузлари кучли реакцион қобилиятга эга бўлган бирикмалардир. Улар ёрдамида турли хил синфларга оид химиявий бирикмалар синтез қилинади. Диазоний тузларининг кўп сонли реакцияларини ўрганиш қулай бўлиши учун, одатда, уларни икки группага бўлинади: *азот ажралиб чиқиши билан борадиган реакциялар* ва азот ажралмасдан борадиган реакциялар.

### I. Азот ажралиб чиқиши билан борадиган реакциялар

1) Диазогруппани водород билан алмаштириш. Диазоний тузлари эритмасига қайтарувчи моддалар таъсир эттирилганда диазогруппанинг ўрнига водород атоми келади ва тегишли углеводород ҳосил бўлади:



Реакцияда спирт альдегидгача оксидланса, диазоний тузи углеводородгача қайтарилади.

Бу асосий реакция билан бир қаторда қўшимча реакция ҳам содир бўлади:

$$C_6H_5—N_2Cl+HO—CH_2CH_3 \rightarrow C_6H_5—OCH_2CH_3+N_2+HCl$$

Бу реакцияда диазогруппа этоксигруппага алмашинади.

2) Диазогруппани гидроксил группага алмаштириш. Диазоний тузларининг сувдаги кислотали эритмалари қиздирилса азот ажралиб чиқади ва фенол ҳосил бўлади:

$$C_6H_5—N_2Cl+HOH \rightarrow C_6H_5—OH+N_2+HCl$$

Бу реакция феноллар олишда кенг қўлланилади.

3) Диазогруппани галогенга алмаштириш (Зандмейер реакцияси). Диазоний тузларини водород галогенид кислота тузлари (KJ, KBr, KCl) билан қиздирилганда азот ажралиб чиқади ва диазогруппа галоген атомига алмашинади: $C_6H_5—N_2Cl+KJ \rightarrow C_6H_5J+KCl+N_2$

Диазогруппани хлорга ва бромга алмаштириш учун махсус катализаторлар Cu, CuCl, CuBr ишлатиш керак, акс ҳолда ҳосил бўладиган арилгалоген кам миқдорда бўлади.

4) Диазогруппани нитрил группага алмаштириш. Бу реакцияда диазоний тузига мис цианид — $Cu_2(CN)_2$ катализаторлигида KCN таъсир эттирилади. Натижада, ароматик нитриллар ҳосил бўлади:

$$\left[C_6H_5—N{=}N\right]Cl+KCN \rightarrow C_6H_5CN+N_2+KCl$$

Ҳосил бўлган нитрил гидролизланса тегишли ароматик кислота ҳосил бўлади.

## II. Азот ажралмасдан борадиган реакциялар

Диазобирикмаларнинг азот ажралмасдан борадиган реакцияларига қайтарилиш, оксидланиш ва азобирикиш реакциялари киради. Бу реакциялар ичида энг аҳамиятлиси азобирикиш реакциясидир. Чунки азобирикиш реакцияси натижасида азобўёқлар ҳосил бўлади. Бунда диазоний тузларига учламчи ароматик аминлар ёки феноллар таъсир эттирилади.

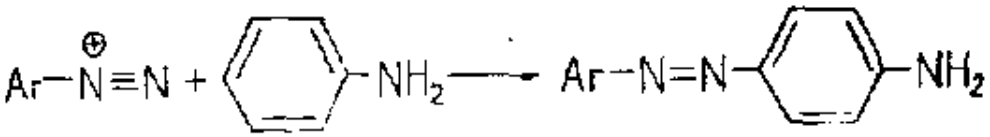
Азобирикиш реакцияси электрофил ўрин олиш реакцияси каби бориб, учламчи ароматик амин ёки фенолларнинг *п*-ҳолатида содир бўлади. Агар *п*-ҳолат банд бўлса, электрофил реагент ўз ҳужумини *о*-ҳолатга йўналтиради.

Диазоний тузи электрофил реагент ролини ўйнайди. Шунинг учун ҳам реакцияга киришадиган бирикмалар молекуласида электронодонор группалар бўлса, бундай бирикмалар реакцияга осон киришади.

Диазоний тузини ҳосил қилган бирламчи ароматик амин азобирикиш реакциясининг диазотузувчиси (диазокомпоненти) дейилади. Диазоний тузи билан бирикадиган амин ёки фенол азобирикиш реакциясининг азотузувчиси дейилади.

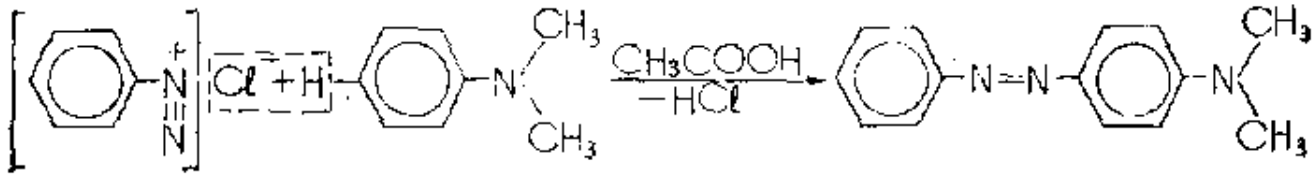
Феноллар азобирикиш реакциясига ишқорий муҳитда киришади, чунки *ишқорий муҳитда фенол фенолят-ион ҳолида бўлади*, фенолят-ион эса фенолга қараганда кучли электронодонордир. Учламчи аминларнинг азобирикиш реакцияси кучсиз кислотали муҳитда олиб борилади.

Реакция механизми нуқтаи назаридан қараганда диазобирикмаларнинг ароматик аминлар ёки феноллар билан азобирикиши диазоний катионининг соф амин ёки фенолят-ион билан реакцияси каби кечади:



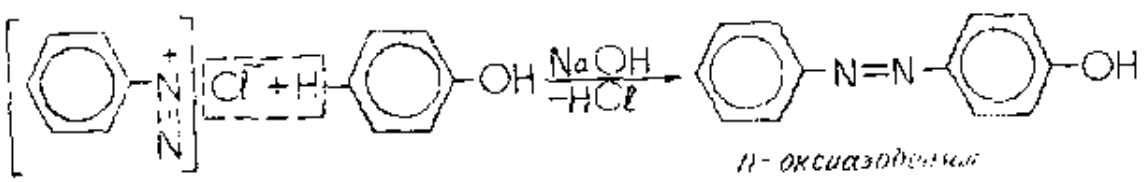


**1. Диазоний тузларининг ароматик аминлар билан азобирикиш реакцияси.** Диазоний тузларига учламчи ароматик аминлар таъсир эттирилса, амин молекуласидаги аминогруппага нисбатан *п*-ҳолатда турган ҳаракатчан водород атоми диазоний тузи аниони билан бирга узилади; диазоний тузидаги ва ароматик аминдаги бензол халқалари эса *азогруппа* —N=N— орқали бирикади, натижада азобўёқ ҳосил бўлади:



*Фенилдиазоний хлорид* *Диметиланилин* *п-диметиламиноазобензол*

**2. Диазоний тузларининг феноллар билан азобирикиш реакцияси.** Феноллар молекуласидаги гидроксил группага нисбатан *п*-ҳолатда турган водород атоми ҳаракатчанлиги билан ажралиб туради. Диазоний тузларининг феноллар билан борадиган азобирикиш реакцияси шу ҳаракатчан водород ҳисобига худди учламчи аминлардагидек боради. Натижада, азобўёқ ҳосил бўлади:

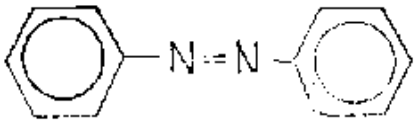


*п-оксиазобензол*

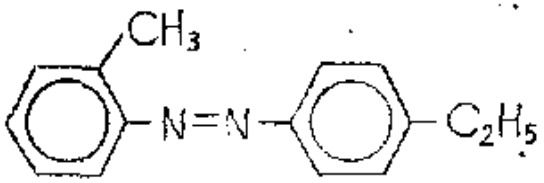
Азобирикиш реакциясига фақат фенол ва учламчи ароматик аминлар эмас, балки нафтоллар, нафталинлар ва қатор гетероциклик бирикмаларнинг ҳосилалари ҳам киришади. Азобирикиш реакцияси натижасида олинадиган бирикмалар турли рангли бўёқлар сифатида кенг ишлатилади.

## АЗОБЎЁҚЛАР

Кўпчилик азобўёқлар молекуласининг асосида азобензол ҳалқаси ётади:



Азобензол 1834 йилда Митчерлих томонидан кашф этилган, қизил-пушти рангли кристалл, 68°С да суюқланади. Азобензол азобирикмаларнинг энг оддий намояндаси. Молекуласида азо группа —N=N— бўлиб, иккита ароматик углеводород радикали билан боғланган моддалар азобирикмалар деб аталади. Азобензол ҳосилаларини аташда ҳалқалардаги ўринбосарларнинг жойлашган ўрнини кўрсатиш лозим, масалан:

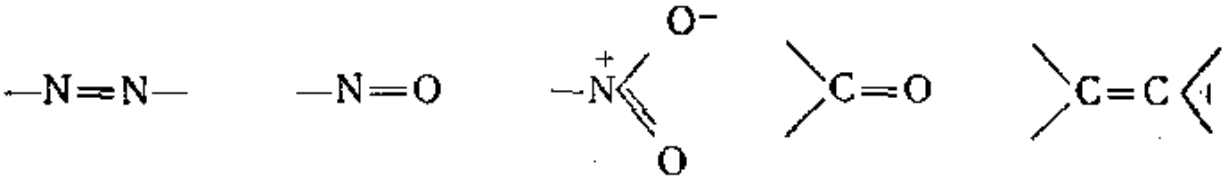


*0-метил-п'-этилазобензол*

Ҳозирги вақтда турли хил рангларга онд бўлган юзлаб азобўёқлар мавжуд. Улар орасида энг кўп тарқалгани сариқ, зарғалдоқ ва қизил рангли бўёқлардир.

Органик бирикмаларнинг турли хил группаларига мансуб бўлган бўёқлар тузилишини ўрганиш шуни кўрсатдики органик бўёқлар таркибида хромофорлар ва ауксохромлар деб аталувчи атомлар группаси мавжуд бўлар экан. Витт назариясига кўра, органик бўёқ модда таркибида хромофор ва ауксохромлар бўлиши шарт.

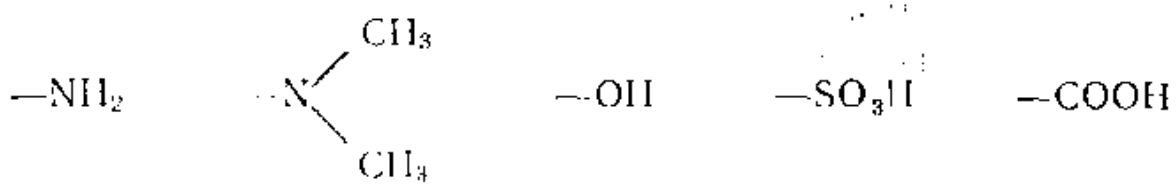
**Хромофорлар** бўёқнинг рангини келтириб чиқарувчи атомлар группаларидир (грекча chroma-ранг, phoros-ташувчи). Қуйидаги группалар хромофорлар жумласига киради:



*азогруппа* *нитрозогруппа* *нитрогруппа* *карбонил* *этенил*

Бу хромофорлар ичида азогруппа билан нитрозогруппа энг кучлиси ҳисобланади. Бирор модда молекуласида шу икки группадан биттаси бўлса ҳам у модда рангдор бўлади. Қолган группалар, масалан, карбонил ва этенил анча кучсиз хромофордир, молекуласида шу группадан бири бўлса, айни модда рангдор бўлмайди. Масалан, ацетон ва этилен рангсиз моддалардир. Модда молекуласида кучсиз хромофорлардан бир нечтаси бўлсагина ундай модда рангдор бўлади. Масалан, хинон молекуласида иккита карбонил, иккита этенил бор. шунинг учун у рангдордир.

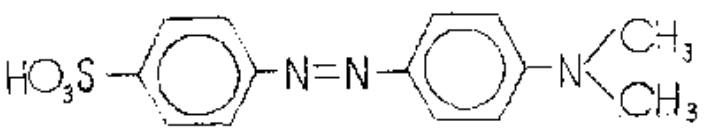
**Ауксохромлар.** Моддаларга хромофорлар нитрокисиз ранг бера олмайдиган, аммо хромофорлар бўлганда рангни кучайтирадиган ва модданинг тусини ўзгартирадиган атомлар группаси ауксохромлар дейилади («ауксео» грекча кучайтирувчи, демакдир). Ауксохромларга қуйидагилар киради:




*аминогруппа* *диметиламиногруппа* *гидроксил группа* *сульфогруппа* *карбоксил группа*

Бу группалар асос ёки кислота характерига эга. Демак, азобўёқ молекуласида кислота ва асос хусусиятига эга группалар бўлади. Агар азобўёқ молекуласида асос хоссали ауксохром группалар бўлса, азобўёқ асосли азобўёқ; кислота хоссали ауксохром группалар бўлса, кислотали азобўёқ деб аталади. Ауксохром группалар бўёқ ва бўяладиган моддаларнинг тузсимон бирикмалар ҳосил қилишига сабаб бўлади ҳамда бўёқ моддаларини тўқималарга бирикиб бўялиш хусусиятини оширади. Демак, рангли моддалар ўз таркибида хромофор группадан ташқари, яна ауксохром группа сақласагина бўёқ бўла олади.

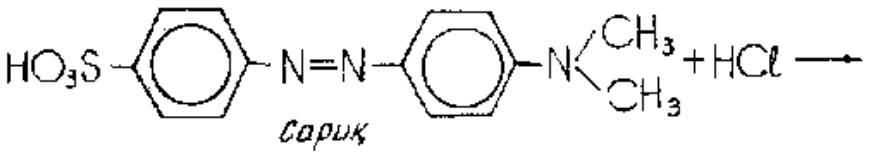
Азобўёқлар туси муҳитнинг кислоталилигига ёки ишқорийлигига қараб ўзгариб туради. Бу хил ўзгариш баъзи азобўёқларда жуда кучли намоён бўлади. Ана шундай азобўёқлар аналитик химияда индикатор сифатида ишлатилади. Энг кўп қўлланиладиган индикаторлардан бири метилзарғалдоқ ёки гелиантиндир.



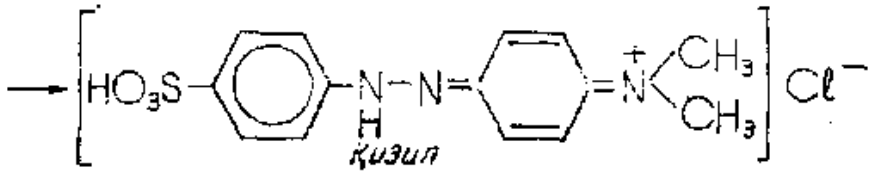

*Метилзарғалдоқ*

Метилзарғалдоқ тузилиши жиҳатдан юқорида кўриб ўтилган диметиламиноазобензолга жуда ўхшайди. Ундан молекуласида азогруппага нисбатан *п*-ҳолатда жойлашган сульфогруппа борлиги билан фарқ қилади, яъни метилзарғалдоқ *п*-сульфо-*п'*-диметиламиноазобензолдир.

Метилзарғалдоқ ишқорий ва нейтрал муҳитда сариқ бўлади, аммо кислотали муҳитда пушти-қизил рангга киради. Метилзарғалдоқ рангининг ўзгаришига сабаб шуки, кислотали муҳитда водород иони азогруппанинг қўш боғига бирикади ва қўш боғлар ўзгариши натижасида битта бензол ҳалқаси хиноид тузилишига эга бўлиб қолади:



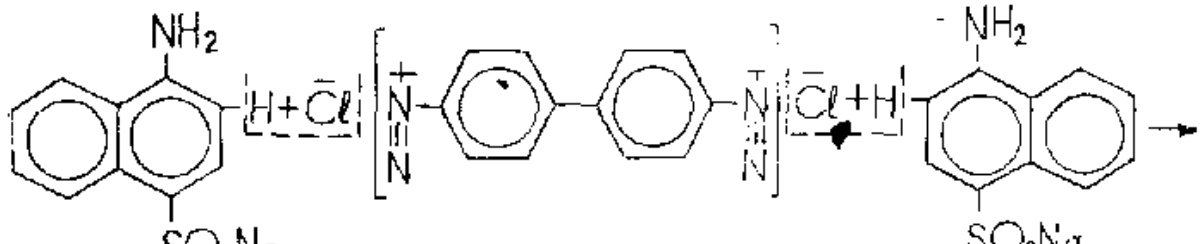
*Сариқ*



*Қизил*

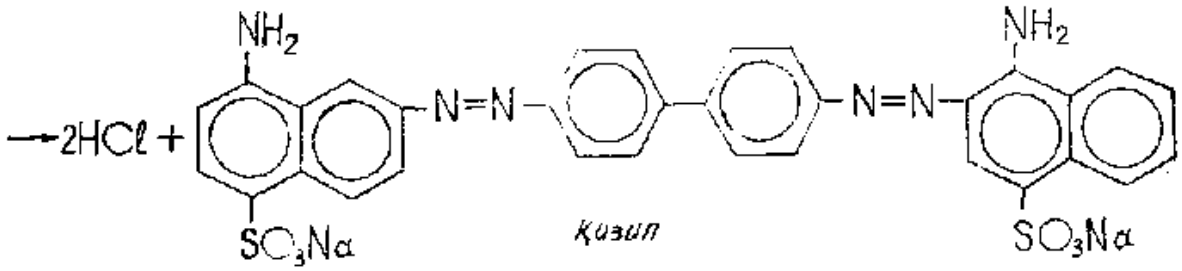
Демак, ранг ўзгарганда битта хромофор группа — азогруппа йўқолади, аммо иккинчи хромофор группа — хиноид ҳалқаси пайдо бўлади. Бу қайтар реакция бўлиб, қизил метилзаргалдоққа ишқор қўшилганда яна сариқ метилзарғалдоқ ҳосил бўлади.

Конго қизили. Конго қизили бис-азобўёқлар туркумига киради ва аналитик химияда индикатор сифатида ишлатилади. Уни олиш учун бис- диазотирланган бензидинга нафтион кислота ишқорий муҳитда таъсир эттирилади. Бунда азобирикиш реакцияси содир бўлиб, конго қизили ҳосил бўлади:



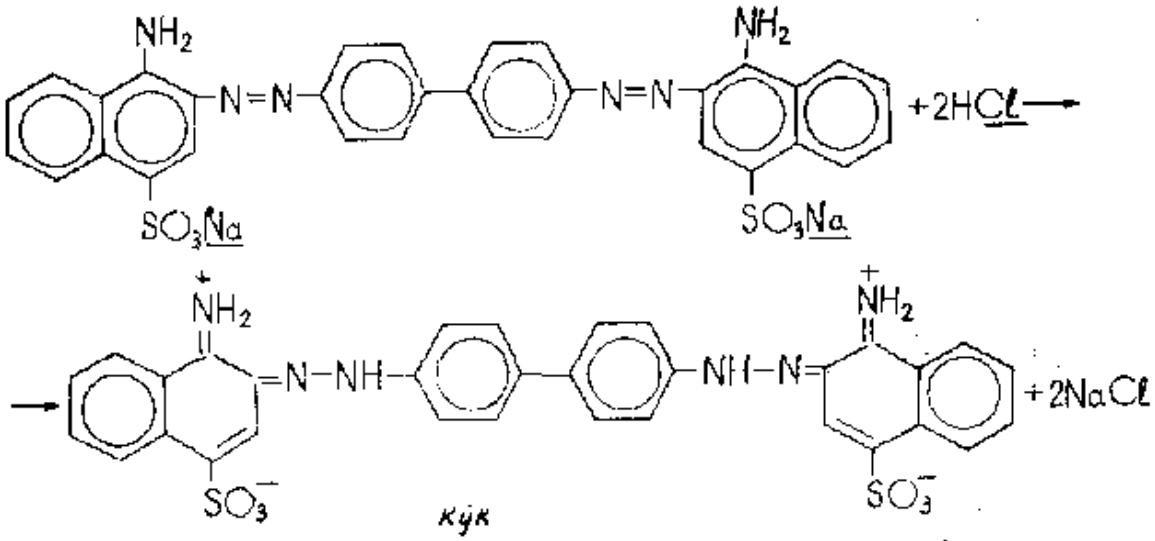
*Нафтион кислота тузи*

*Бис-диазотирланган бензидин*



*Қизил*

Конго қизили индикатор бўлиб, у кислотали муҳитда ўзининг қизил рангини кўк рангга ўзгартиради. Бунда қуйидаги реакция содир бўлади:

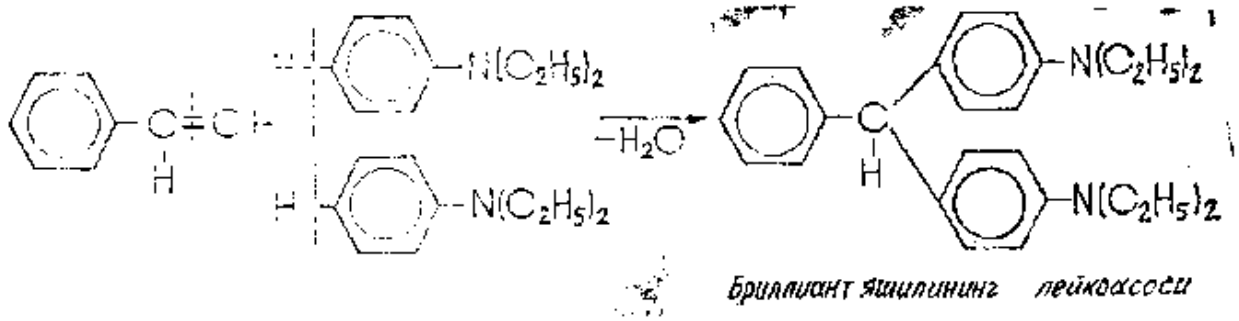



Шундай қилиб, конгонинг ранги қизилдан кўк рангга ўтганда иккита хромофор азогруппалар йўқолиб, иккита *о*-хиноид структура пайдо бўлар экан.

## УЧФЕНИЛМЕТАН БЎЁҚЛАРИ

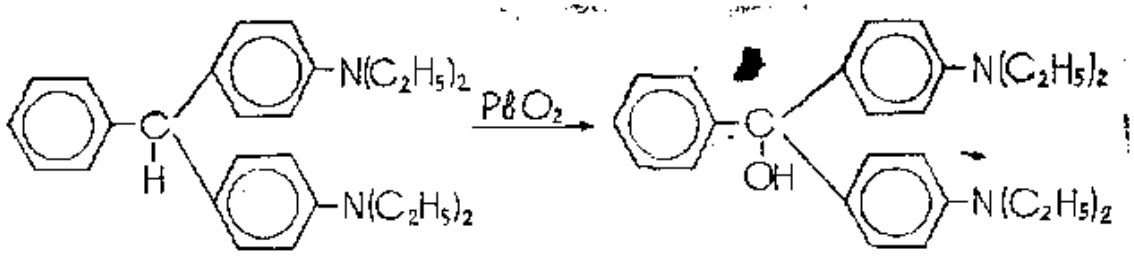
Учфенилметан бўёқларида ауксохром группа сифатида ё аминогруппа, ёки гидроксил группалар бўлиши мумкин. Шунга кўра учфенилметан бўёқлари иккита катта группа: р о з а н и л и н л а р ва а у р и н л а р г а бўлинади. Розанилинларда ауксохром сифатида аминогруппалар мавжуд бўлса, ауринларда — гидроксил группалар бўлади.

Қуйида биз розанилинларнинг намояндаси бриллиант яшили билан танишиб чиқамиз. Бриллиант яшилини олиш учун биринчи босқичда бензальдегид билан диэтиланилин концентрланган сульфат кислота иштирокида конденсатланади:



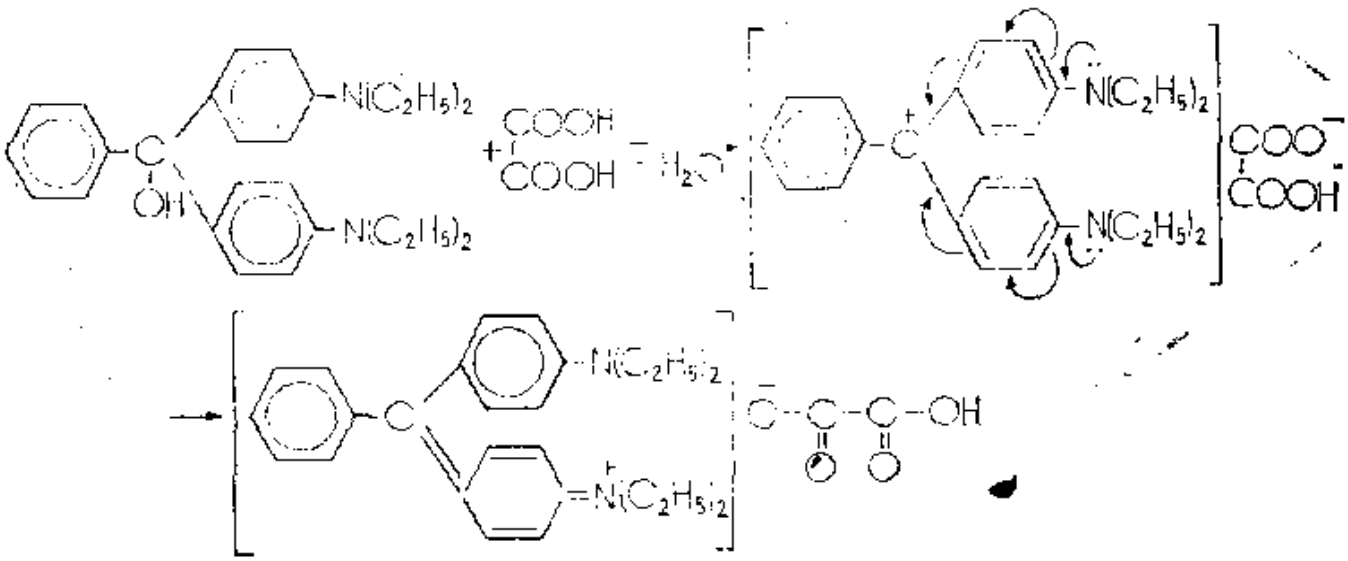

Синтезланган учфенилметаннинг аминоҳосиласи рангсиз модда бўлиб асосли хоссага эга, шунинг учун ҳам у л е й к о а с о с дейилади.

Синтезнинг иккинчи босқичида лейкоасос оксидланиб к а р б и н о л асосига ўтказилади:



*Бриллиант яшилининг карбинол асоси*

Ниҳоят, ҳосил қилинган карбинол асоси оксалат кислота билан ўзаро таъсирлашиб бўёқ — бриллиант яшили ҳосил бўлади:

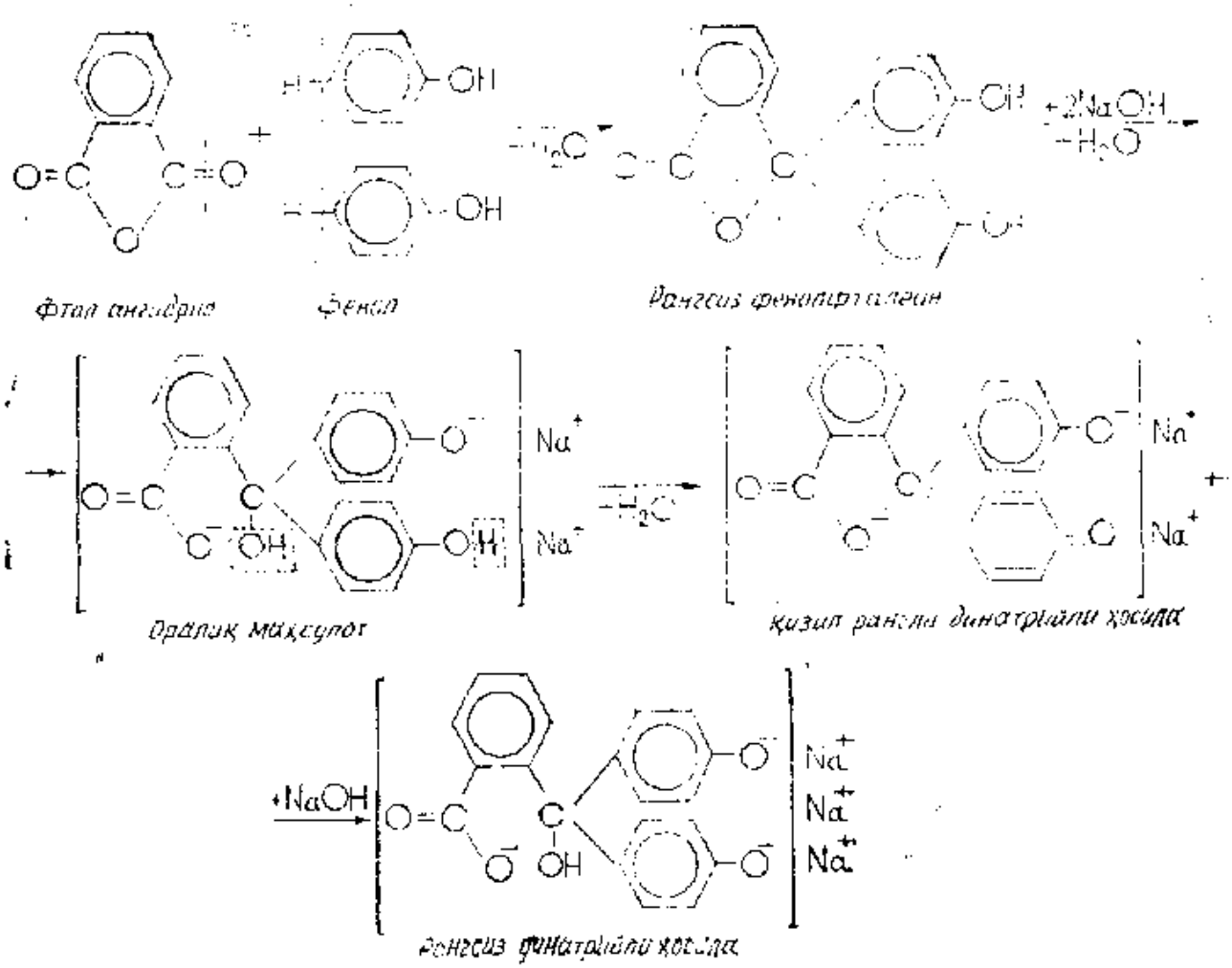


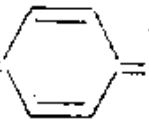
Бриллиант яшили медицинада кучли бактерицид модда сифатида қўлланилади.

## ФТАЛЕИНЛАР

Фтал ангидриднинг феноллар билан конденсатланишидан ҳосил бўлган маҳсулотлар фталеинлар дейилади. Фталеинларнинг энг муҳим намояндалари — фенолфталеин ва флуоресцеиндир.

Фенолфталеин фтал ангидридни фенол билан концентрланган сульфат кислота иштирокида конденсатлаб олинади. Ҳосил бўлган фенолфталеин рангсиз бўлиб, ишқорий муҳитда қизил рангга ўтади.



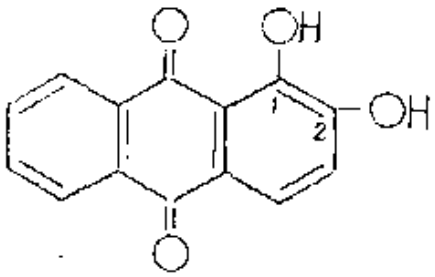

Фенолфталеинга ишқор, масалан, натрий ишқори қўшилса, фенолфталеин молекуласидаги беш аъзоли ҳалқа узилиб, дастлаб оралиқ маҳсулот вужудга келади. Сўнгра ундан бир молекула сув ажралиб чиқиб молекулада хиноид ҳалқа  ҳосил бўлади ва эритма қизил рангга бўялади. Агар қизил рангли фенолфталеинга ишқордан мўл қўшилса, учнатрийли ҳосила вужудга келиши ҳисобига фенолфталеин молекуласидаги хиноид ҳалқа оддий бензол ҳалқасига айланади, натижада, қизил ранг ҳам йўқолади.

Фенолфталеин аналитик химияда индикатор сифатида, медицинада эса сурги дори сифатида ишлатилади.

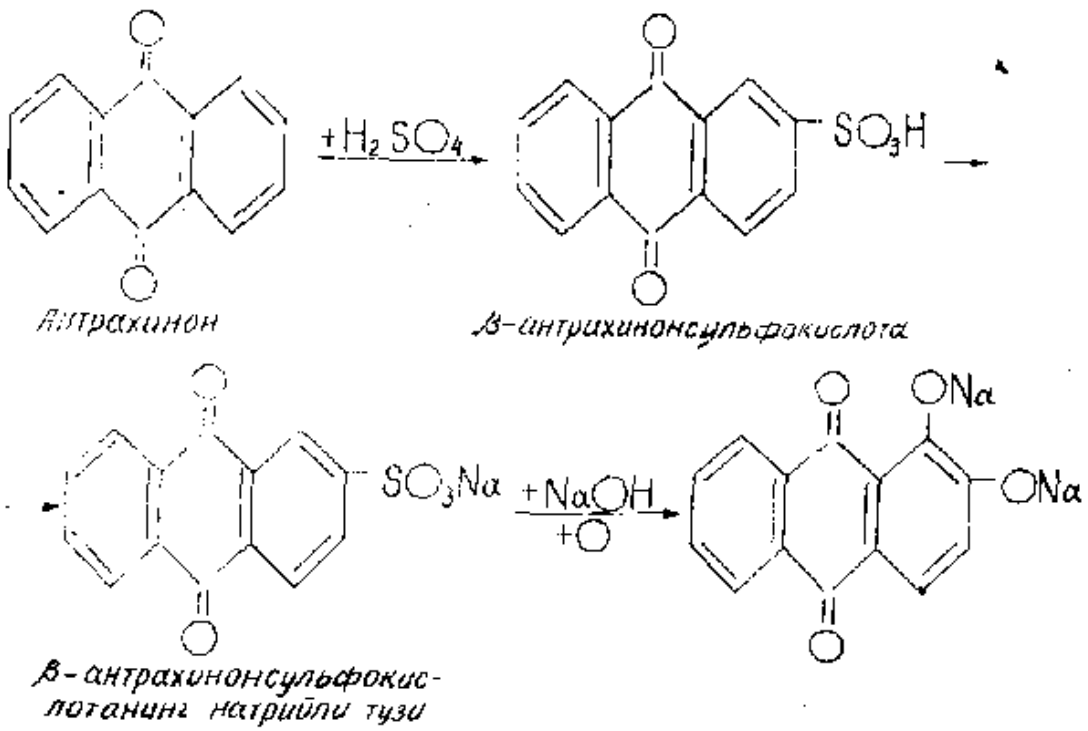
## АНТРАХИНОН БЎЕҚЛАРИ

Антрахинон — сариқ рангли кристалл модда бўлиб, унинг гидроксил ва аминогруппалар сақлаган ҳосилалари бўёқ моддалар жумласига киради. Шулардан биз а л и з а р и н ва э м о д и н л а р билан танишиб чиқамиз.

А л и з а р и н — бу 1,2-диоксиантрахинондир:



Ализарин қадимий бўёқлардан бўлиб, у ўтган асрнинг 70-йилларигача рўян ўсимлиги илдизидан олиниб келинган. 1865 йили ализаринниинг тузилиши аниқлангач, уни олишнинг синтетик усуллари ишлаб чиқилди. Бу усуллардан бирида ализарин антрахинондан синтез қилинади. Бунинг учун дастлаб антрахинон сульфоланиб β-антрахинонсульфокислота ҳосил қилинади. Сўнгра β-антрахинонсульфокислотанинг натрийли тузи олиниб, у ишқор ва натрий хлорат билан ҳаво кислороди иштирокида қотиштирилади. Бунда, биринчидан, сульфогруппа гидроксилга ўрин алмашинса, иккинчидан қўшни углероддаги водород атоми оксидланиб иккинчи гидроксилни ҳосил қилади. Муҳит ишқорий бўлгани туфайли ализарин фенолят ҳолида ҳосил бўлади:

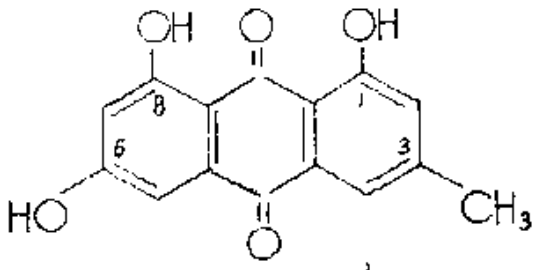



Ализарин — қизил рангли ninasimon кристалл модда, сувда жуда кам, аммо ишқорларда яхши эрийди. Ализаринининг ишқордаги эритмалари кўк рангли бўлади.

*Баъзи бир металл гидроксидлари билан ализарин ёркин бўялган* бирикмалар ҳосил қилади: $Al(OH)_3$ билан — ёркин-қизил рангга, $Fe(OH)_3$ билан тўқ-бинафша рангга ва $Cr(OH)_3$ билан қўнғир-бинафша рангга бўялган бирикмалар ҳосил қилади.

Эмодинлар. Алмашинган ди- ва триоксиантрахинонлар

ҳамда уларнинг эфирлари ва гликозидлари э м о д и н л а р дейилади. Бу бирикмалар медицинада сурги дори сифатида ишлатиладиган алой, ривоч, итшумурт, сано каби ўсимликларнинг таркибида кўп учрайди. Эмодинларга мисол қилиб, итшумурт (Frangula) ўсимлигидан олинадиган франгулоэмодинни кўрсатиш мумкин. Франгулоэмодин — 3- метил- 1, 6, 8- триоксиантрахинондир:




*Франгулоэмодин*

# ИККИНЧИ ҚИСМ

## XV боб. ГЕТЕРОЦИКЛИК БИРИКМАЛАР

### ГЕТЕРОЦИКЛИК БИРИКМАЛАРНИНГ КЛАССИФИКАЦИЯСИ ВА УМУМИЙ ХАРАКТЕРИСТИКАСИ

Молекуласида углерод атомларидан ташқари бир ёки бир неча бошқа элемент атомлари бўлган ёпиқ занжирли бирикмалар гетероциклик бирикмалар дейилади. Ҳалқадаги углероддан ташқари, бошқа элемент атомлари гетероатомлар (грекча гетерос — ҳар хил, турли демакдир) дейилади.

Гетероциклнинг ҳосил бўлишида икки ва ундан ортиқ валентли ҳар бир элемент атоми иштирок этиши мумкин деб айта оламиз. Лекин гетероциклик бирикмалардан энг барқарори, кенг тарқалгани, яхши ўрганилгани ва аҳамиятлиси таркибида азот, кислород ва олтингугурт сақлаган гетероциклик бирикмалардир. Гетероциклик бирикмаларнинг цикллари уч, тўрт, беш, олти ва ҳоказо аъзоли бўлиши мумкин. Гетероциклик бирикмаларнинг беш ва олти аъзоли циклдан ташкил топганлари кенг тарқалган. Бунинг сабаби шуки, беш ва олти аъзоли цикллардан иборат моддалар барқарор бўлади, чунки беш ва олти аъзоли цикларда Байер назариясига биноан кучланганлик энг кам бўлади.

Ундан ташқари, гетероцикл ҳосил бўлишида иштирок этган гетероатом ёки гетероатомларнинг сонига кўра, гетероцикллар бир, икки, уч ва ҳоказо гетероатомли бўлиши мумкин. Гетероциклик бирикмаларнинг цикллари яна тўйинган ва тўйинмаган, оддий ёки конденсирланган бўлади.

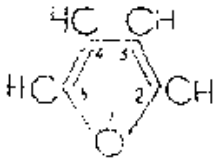
Ушбу курсда биз беш ва олти аъзоли бир ва икки гетероатомли гетероциклик бирикмалар ҳамда уларнинг бензол ҳалқаси билан конденсирланишидан ҳосил бўлган системалар билан танишамиз, холос.

Гетероциклик бирикмаларнинг аҳамияти ниҳоятда катта. Қон гемини, яшил ўсимликларнинг хлорофили, нуклеин кислоталар, кўпгина витаминлар, антибиотиклар, алкалоидлар ва бир қатор дорилар, бўёқлар, инсектицидлар молекуласида гетероцикллар сақланади.

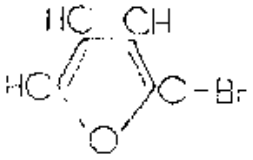
Гетероциклик бирикмалар ҳам ациклик бирикмалар, ароматик бирикмалар каби галогенҳосилалар, спиртлар, альдегидлар, кислоталар ва ҳоказо ҳосилаларга бўлинади.

Одатда гетероциклик бирикмаларнинг эмпирик номлари — пиррол, тиофен, пиридин ва бошқалар кенг ишлатилади. Женева номенклатурасига кўра номлашда ҳам гетероциклнинг эмпирик номи асос қилиб олинади. Ҳалқадаги ўринбосарларнинг ҳолати

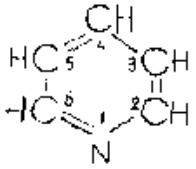
эса рақам билан кўрсатилади. Конденсирланмаган гетероциклик бирикмаларда циклдаги атомларни номерлаш гетероатомдан бошланиб, гетероатом бир рақами билан белгиланади. Масалан:



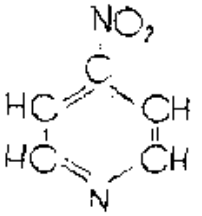
Фуран



2-бромфуран



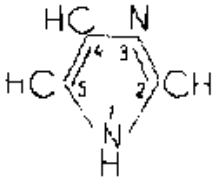
пиридин



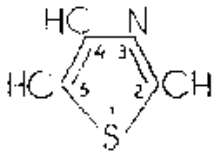
4-нитропиридин

Агар циклда бир неча ҳар хил гетероатомлар бўлса, унда аввал О га 1, кейин S га 2, сўнгра N га 3 рақамлар қўйиб чиқилади, яъни уларни номерлаш кислороддан бошланиб, охири азотда тамом бўлади.

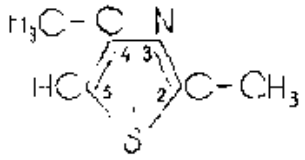
Гетероциклда иккиламчи ва учламчи азот группалари бўлса, иккиламчи азот 1 рақами билан белгиланади. Демак, икки ва ундан ортиқ гетероатомли гетероцикллар O, S, NH, N тартибига риоя қилинган ҳолда номерланади:



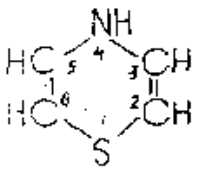
Имидазол



Тиазол

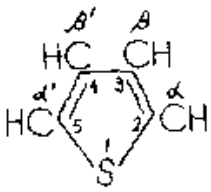


2,4-диметилтиазол

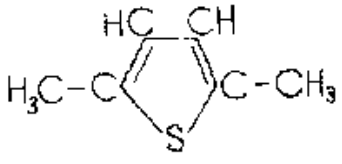


Тиазин

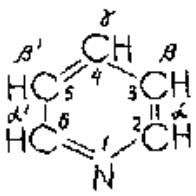
Бир гетероатомли гетероциклик бирикмаларни рационал номенклатурага кўра номлашда ҳам эмпирик номлар асос қилиб олинади. Беш аъзоли гетероцикллардаги 2- ва 5-ҳолатлар $\alpha$, $\alpha'$ билан, 3- ва 4-ҳолатлар $\beta$, $\beta'$ билан, олти аъзолилардаги 2- ва 6-ҳолатлар $\alpha$, $\alpha'$ билан, 3- ва 5-ҳолатлар $\beta$, $\beta'$ билан, 4-ҳолат эса $\gamma$ билан белгиланади:



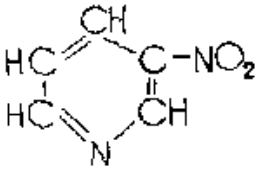
Тиофен



$\alpha,\alpha'$-диметилтиофен

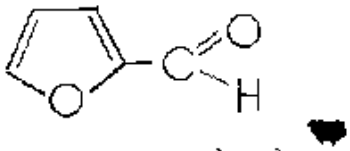


пиридин



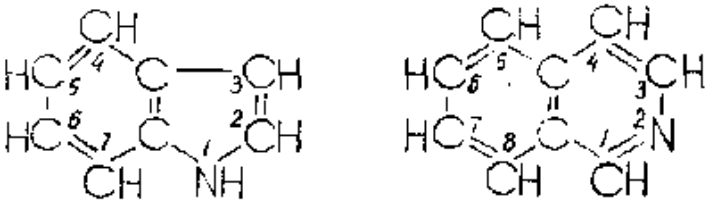
$\beta$-нитропиридин

Ён занжирда функционал группалар сақлаган бирикмаларнинг номи эса тегишли гетероциклик радикалининг номидан фойдаланиб тузилади:

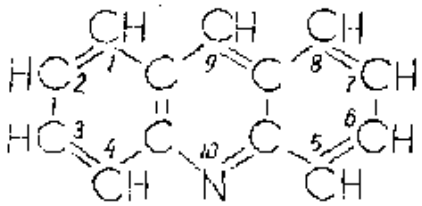


α-Фурилальдегид

Конденсирланган системада агар гетероатом ҳалқалар туташган жойда турмаган бўлса, номерлаш ҳалқалар туташган жойнинг яқинида турган атомдан бошланади ва бунда гетероатом энг кичик рақамга тўғри келиши керак:



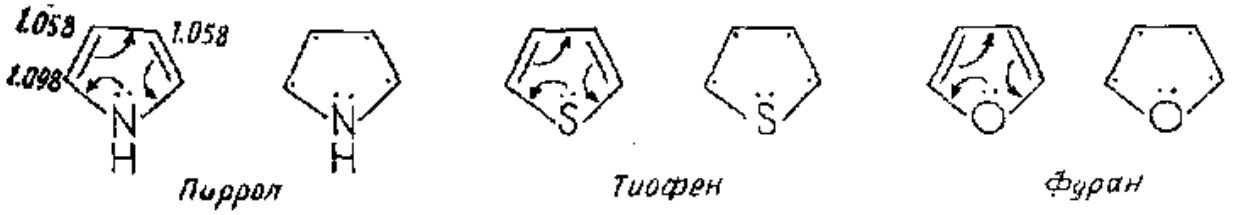
Агар гетероцикл икки томонидан карбоциклик ҳалқалар билан туташган бўлса, энг катта рақам гетероатомга тўғри келадиган қилиб номерланади:



Бир ёки бир неча гетероатом сақлаган уч аъзолидан тортиб, ўн аъзолигача бўлган моноциклик бирикмаларни аташнинг систематик номенклатураси (ИЮПАК) ҳам мавжуддир. Шуни ҳам таъкидлаб ўтиш керакки, уч ва тўрт аъзоли гетероциклар асосан систематик номенклатурага кўра номланса, беш ва олти аъзоли гетероциклар эмпирик номлар билан аталади. Шунинг учун бу эмпирик номлар кейинги бобларда қўлланилади.

Тўйинган гетероциклик бирикмалар химиявий хоссалари жиҳатидан ўзига тўғри келувчи очиқ занжирли бирикмалардан деярли фарқ қилмайди. Конъюгирланган қўш боглари билан бирга электронлар жуфти ҳам бўлган гетероатомли тўйинмаган гетероциклик бирикмаларда эса бошқача бўлади. Гетероатомдаги жуфт электронлар билан бирга конъюгирланган қўш боғларнинг бўлиши айни гетероциклик бирикманинг ароматик хоссасини келтириб чиқаради. Буни пиррол мисолида кўришимиз мумкин. Формулага қараганда пиррол диен ва амин хоссаларига эга бўлиши керак. Ҳақиқатда эса пиррол аминларга ўхшаш кучли асос хоссага эга эмас, у бензол каби бирикиш реакцияларига қараганда нитролаш, сульфолаш, галогенлаш ва шунга ўхшаш электрофил ўрин олиш реакцияларига киришишга кўпроқ мойилдир. Бунинг

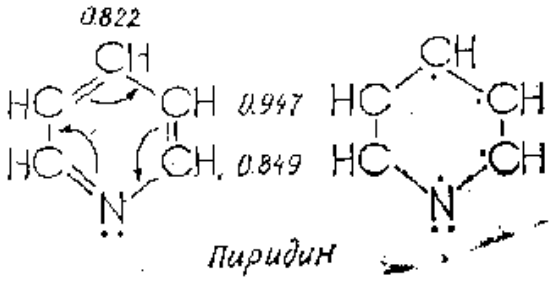
сабаби шуки, пирролдаги тўртта углерод атомларининг биттадан 4 та π-электронлари ва азотнинг умумлашмаган иккита *p*-электрони ҳисобига *π*-электронли секстет ҳосил бўлади. Шунга кўра пиррол ароматик хоссага эга. Фуран ва тиофеннинг ароматик хоссага эга бўлиши ҳам пирролдаги каби тушунтирилади:




*Пиррол* *Тиофен* *Фуран*

Бу циклларда электрон булутининг зичлиги бензолдаги каби бир текис тарқалмаган, уларда электрон булутининг зичлиги гетероатомдан ҳалқага томон силжиган бўлиб, α-ҳолатда жойлашган углерод атомларида кўпроқ тўпланган. Шунинг учун электрофил ўрин олиш реакциялари α-углерод атомларида энг осон боради. Агар бензол ҳалқасининг ҳар бир углерод атоми атрофидаги электрон зичликнинг қийматини 1,0 га тенг деб олсак, юқоридаги циклларнинг ҳар бир углерод атоми атрофидаги электрон зичликнинг қиймати бирдан ортиқ бўлади. Шунинг учун ҳам бундай системалар π-ортиқча системалар деб аталади.

Олти аъзоли циклларда, масалан пиридинда, электронларнинг ароматик секстети бешта углерод атомидаги бешта ва азот атомидаги битта электронларнинг ўзаро таъсирлашуви натижасида ҳосил бўлади. Бунда бир жуфт умумлашмаган электрон азотда қолади. Бу нарса пиридиннинг оз бўлса-да асос хоссага эга бўлишига олиб келади:

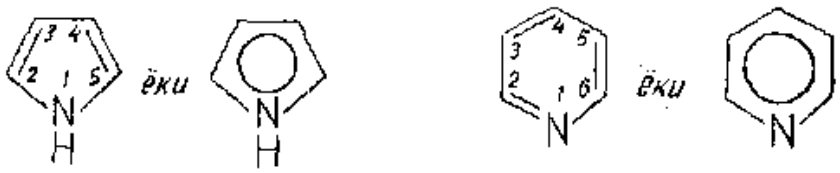



*Пиридин*

Пиридин молекуласида азот атоми иккинчи тур ўринбосар каби бўлиб, электрон зичлик ҳалқадан азот атоми томон силжиган бўлади. Натижада β-ҳолатдаги углерод атомлари α- ва γ-ҳолатдагиларга нисбатан электроманфийроқ бўлиб қолади. Шунга кўра электрофил ўрин олиш реакцияларида кириб келаётган ўринбосарлар β-ҳолатга боради. Умуман олганда пиридин молекуласининг ҳар бир углерод атоми атрофидаги электрон зичликнинг қиймати бирдан кичик, шунинг учун ҳам бундай система π-етишмовчи система дейилади.

Кўпчилик гетероциклик бирикмаларда ҳалқадаги боғларнинг

электрон тузилиши ароматик бирикмалардаги кабидир. Бу молекуладаги атомлараро масофаларнинг бирмунча бараварлашганини исботловчи электронографик ва рентгенографик текширишлар билан тасдиқланган. Шунга кўра типик гетероциклик бирикмалар шартли равишда фақат бириқ-кетиқ келадиган қўш ва оддий боғлар сақлаган формулалар билангина эмас, балки π-электронларнинг ўзаро таъсирлашганлигини айлана билан кўрсатилган формулалар билан ҳам белгиланади:

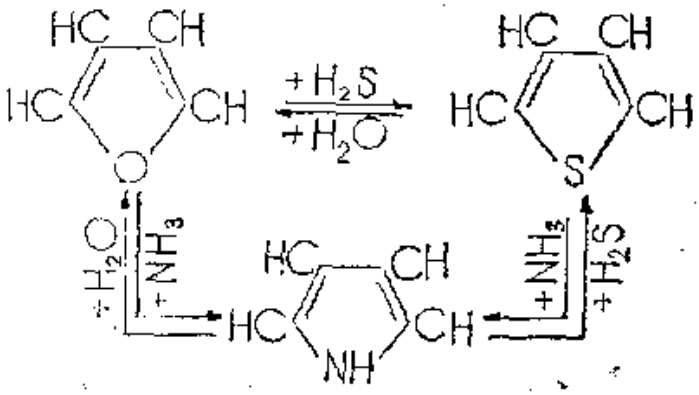



## БЕШ АЪЗОЛИ ГЕТЕРОЦИКЛИК БИРИКМАЛАР

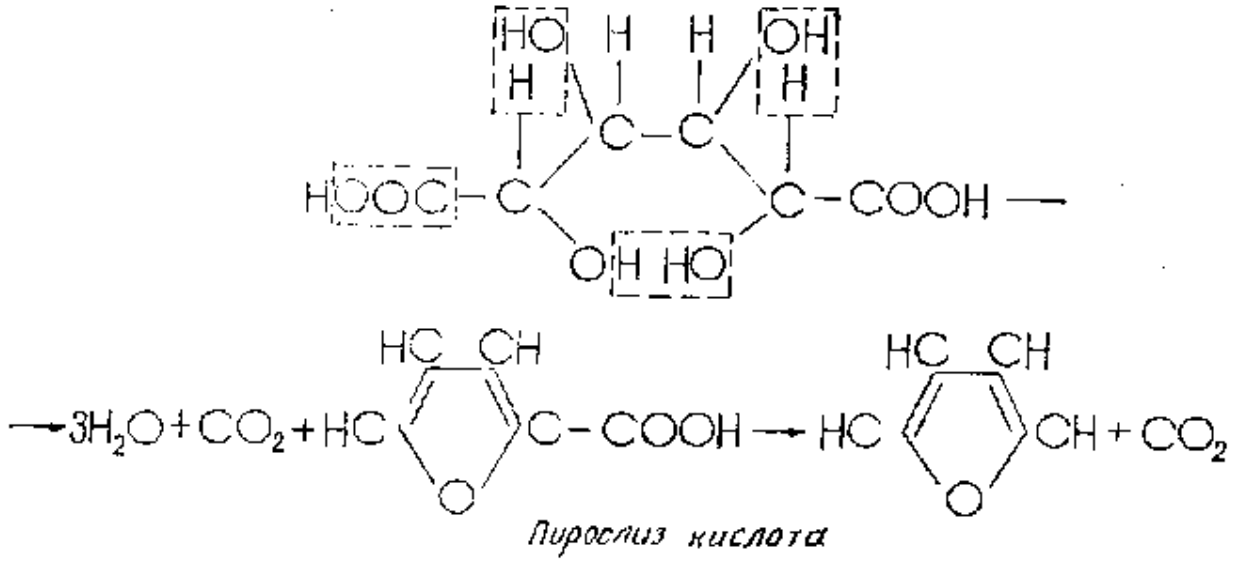
### БИР ГЕТЕРОАТОМЛИ БЕШ АЪЗОЛИ ГЕТЕРОЦИКЛИК БИРИКМАЛАР

Бир гетероатомли беш аъзоли гетероциклик бирикмаларнинг энг муҳим намояндалари юқорида формулалари келтирилган *фуран, пиррол ва тиофендир.* Бу *бирикмаларнинг* электрон тузилиши ва ароматик хоссаси аввал кўриб ўтилган эди. Фуран, тиофен ва пирролларнинг делокалланиш энергияси (ДЭ) ҳар хил бўлиб , у *фуран* учун 67,2 *кДж/моль*, тиофен учун 117,6 кДж/моль ва, ниҳоят пиррол учун 88,2 кДж/моль қийматга тенг. Демак, бу беш аъзоли гетероциклардан энг барқарори тиофен бўлиб, у ўз хоссалари билан бензолга энг яқин туради. Аксинча, фураннинг делокалланиш энергияси энг кичик қийматга эга. Шунинг учун ҳам у баъзи реакцияларда ароматик бирикмалардан кўра алифатик диен хоссаларини кўпроқ намоён қилади.

Узоқ вақт давомида бу гетероцикларни бир-бирига фақат кетма-кет ўтказиладиган қатор мураккаб реакциялар билангина ўтказиш мумкин деб ҳисоблаб келинди. Бироқ совет кимёгари Ю. К. Юрьев пиррол, фуран ва тиофеннинг юқори температурада, катализатор $Al_2O_3$ иштирокида бир-бирига қуйидаги *схема* бўйича осон айланишини кўрсатиб берди:



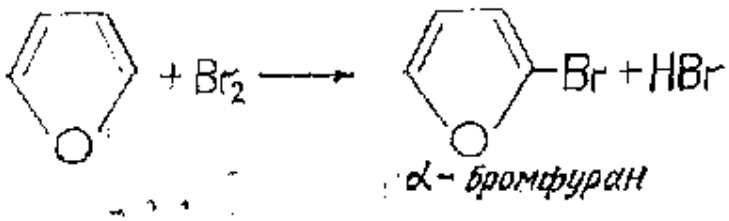
**Фуран ёки фурфурани** слиз кислотадан олиш мумкин. Слиз кислота қуруқ ҳайдалганда аввал **пирослиз кислота** ҳосил бўлади, сўнгра эса уни кавшарланган найларда қиздирилганда декарбоксилланиш реакцияси кетиб фуран ҳосил бўлади.



*Пирослиз кислота*

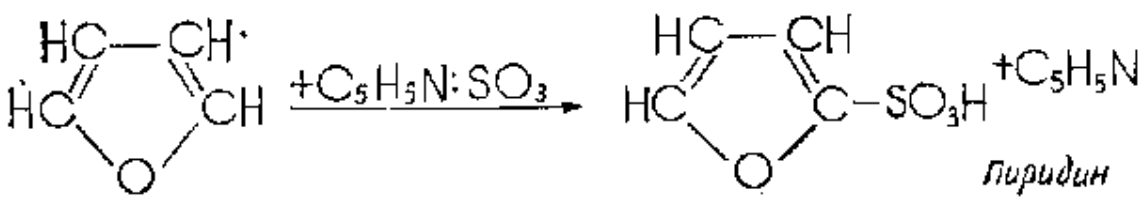
Фуран хлороформ хидли, рангсиз ҳаракатчан суюқлик, 32°С да қайнайди, сувда эримайди, ҳавода оксидланиб қораяди. У нейтрал характерли моддадир.

**Химиявий хоссалари.** Фуран ўрин олиш ва бириктириш реакцияларига киришади. Масалан, фуран бром билан ўзаро реакцияга киришиб водород атомларини бромга алмаштиради:



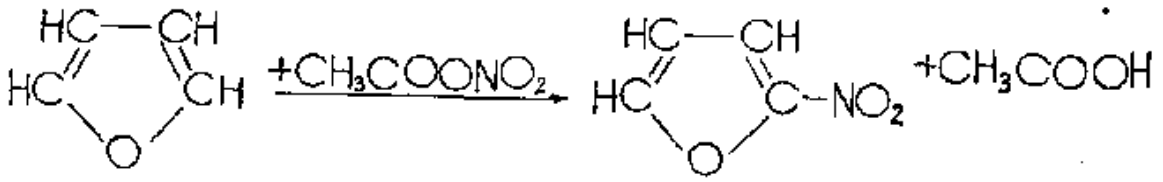
*α-бромфуран*

Фуранни тўғридан-тўғри нитролаш ёки сульфолаш мумкин эмас, чунки у кислоталар таъсирида смолалашиб кетади (ацидофоблик). А. П. Терентьев фуран ва унга ўхшаш бирикмаларни оддий шароитда сульфолаш усулини топишга муваффақ бўлди. Бунинг учун фуранга сульфат ангидриднинг пиридинга бирикиш маҳсулоти, яъни пиридин-сульфотриоксид $C_5H_5N{:}SO_3$ таъсир эттирилади. Бунда α-ҳолатдаги углерод сульфоланади:

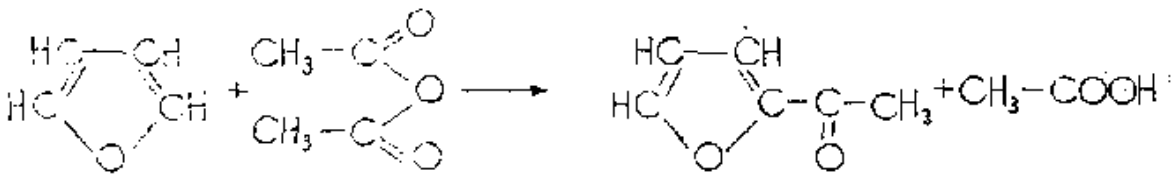


*Пиридин*

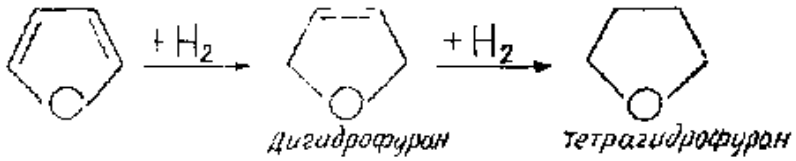
**Фуран ацетилнитрат ва пиридин таъсирида нитроланади:**



Фуранга сирка кислота ангидриди таъсир эттирилса, у ацетилланади:

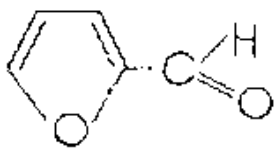


Фуранга водородни бириктириш реакцияси катализаторлар иштирокида нисбатан осон бориб, аввал дигидро-, сўнгра эса тетрагидрофуран ҳосил бўлади:



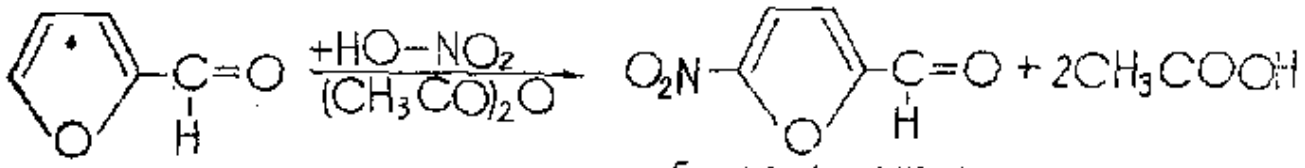

Тетрагидрофуран алифатик оддий эфир хоссаларига эга бўлиб, инерт эритувчи сифатида кенг ишлатилади. У ароматик хоссага эга эмас. Фуран ҳосилаларидан энг муҳимлари фурфурол ва фурациллидир.

**Фурфурол** — фуранинг муҳим ҳосиласидир. У пентозаларни



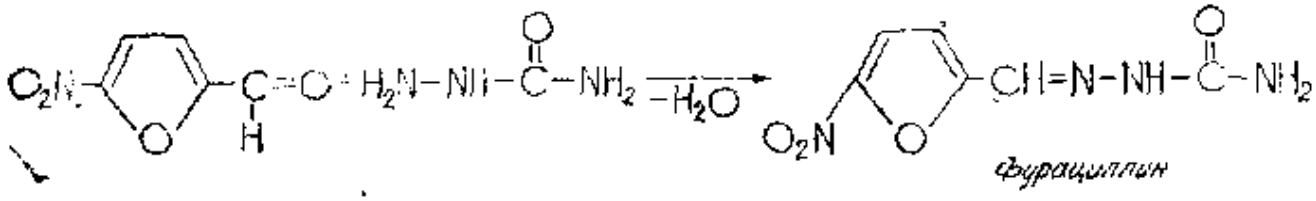
кислоталар билан қиздирилганда ҳосил бўлади ( 482-бетга қ.): Фурфурол мойсимон суюқлик, сувда ёмон эрийди, 162°С да қайнайди, *ҳавода осон оксидланади ва қора смолага айланади.* Кичик концентрацияда у ёқимли ҳидга эга, унинг ҳиди янги ёпилган арпа нонининг ҳидини эслатади; катта концентрацияда шиллиқ пардаларни *қитиқлайдиган ёқимсиз ҳид тарқатади.*

**Химиявий хоссалари.** Химиявий хоссалари жиҳатидан фурфурол бензальдегидга ўхшаш. У альдегидларга хос реакцияларга киришади. Фурфурол осон смолаланади. Фурфуролдаги фуран ядроси ароматик хоссаларни намоён қилади. Масалан, у нитролаш, галогенлаш ва бошқа электрофил ўрин олиш реакцияларига киришади:



*5-нитрофурфурол*

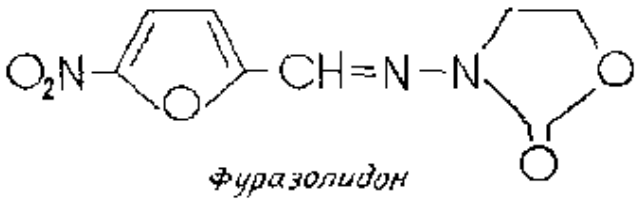
Саноатда 5-нитрофурфуролга семикарбазид таъсир эттириб *фурациллин олинади.*



*Фурациллин*

Фурациллин қимматбаҳо бактерицид препарат ҳисобланади.

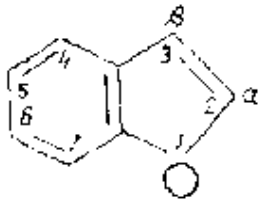
Қуйида формуласи келтирилган фуразолидон ҳам бактерицид *модда ҳисобланади:*



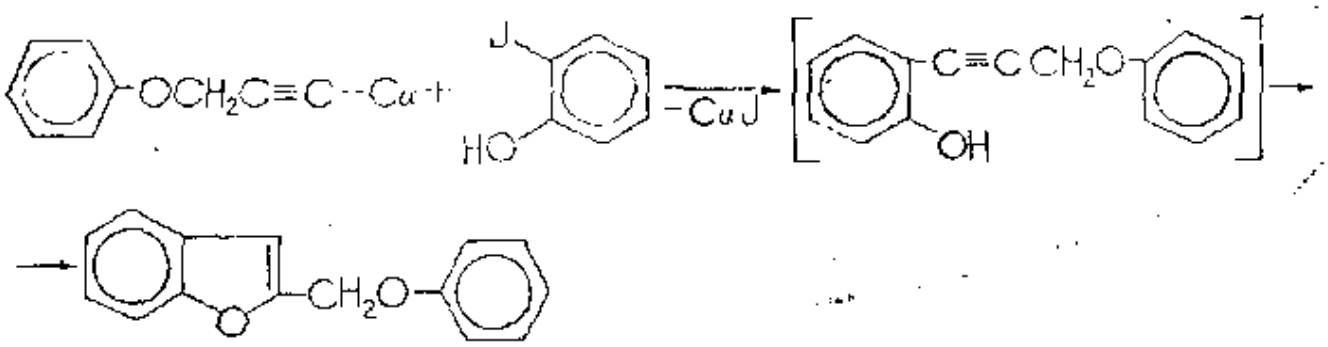
*Фуразолидон*

Фурфурол хлорид кислота иштирокида флороглюцин билан, шунингдек анилин билан қизил рангли конденсатланиш маҳсулотини ҳосил қилади. У саноатда пластмассалар олишда формальдегид ўрнида, шунингдек эритувчи сифатида ишлатилади.

**Бензофуран** ёки **кумарон** бензол ва фуран ҳалқаларининг конденсатланишидан ҳосил бўлган бирикмадир:



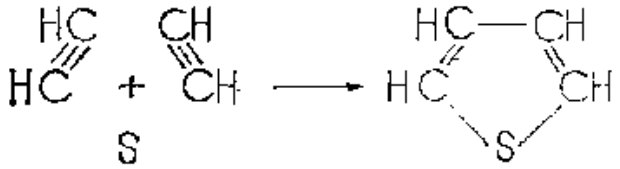
Кумарон тошкўмир қатронида сақланади. Кумарон ҳосилалари пропаргил эфирлари ёрдамида олиниши мумкин. Бунда пропаргил эфирининг мис ацетилениди *о*-йодфенол билан пиридин иштирокида қиздирилади, масалан:



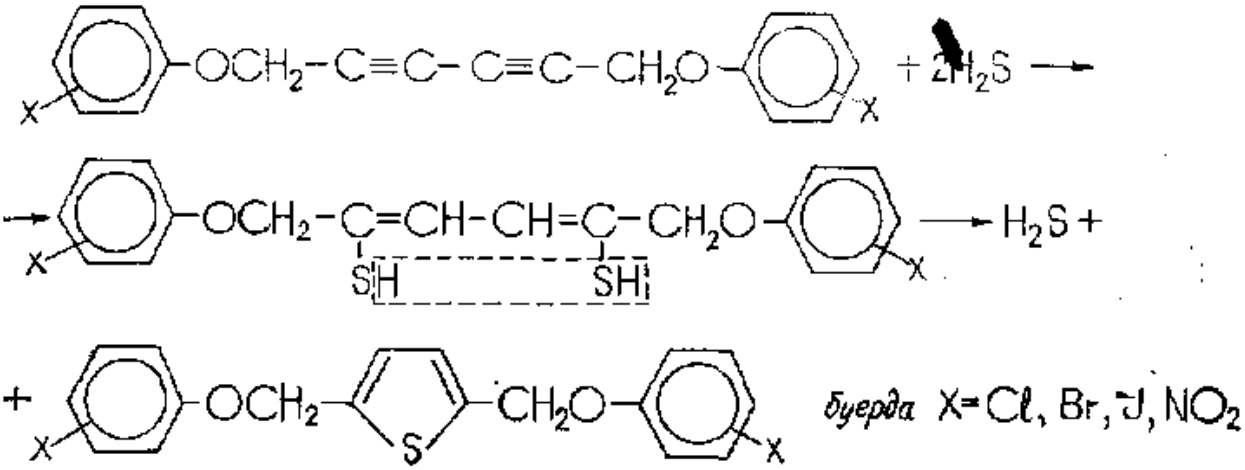
Сульфат кислота таъсирида кумарон полимерланиб кумарон смоласи ҳосил бўлади. Полимерланиш хоссасига эга бўлгани учун кумарон пластмасса саноатида ишлатилади.

Тиофен тошкўмир қатронида сақланади, тошкўмир қатрони фракцияланганда бензол билан бирга ҳайдалади, чунки тиофен физикавий ва химиявий хоссалари бўйича бензолга жуда яқиндир.

Тиофен турли синтетик усуллар билан, жумладан 300°С гача қиздирилган темир колчедани устидан ацетилен ўтказиб олинади:



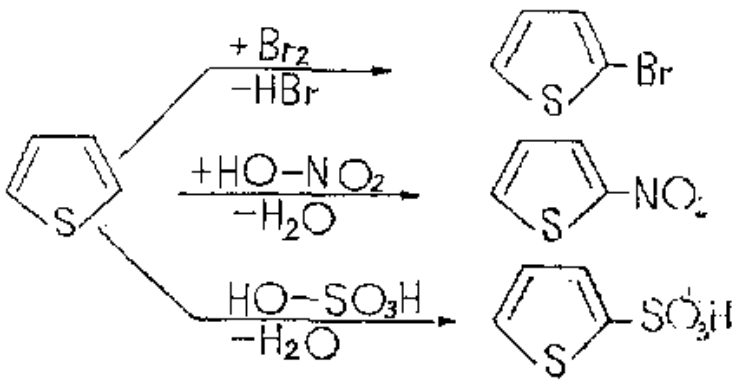
Тиофеннинг α, α′-ҳолатларда алмашинган ҳосилаларини дипропаргил эфирлардан қуйидаги реакциялар ёрдамида олиш мумкин:



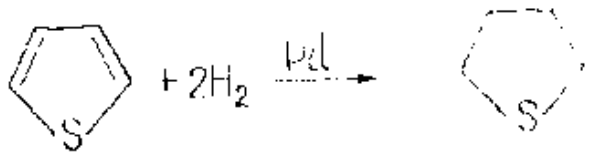
Бу бирикмалар оқ ёки рангли кристалл ҳолда бўлиб, уларнинг *кўпчилиги кам заҳарли ва биологик актив моддалардир.*

Тиофен — рангсиз суюқлик, унинг ҳиди бензол ҳидига жуда ўхшаш.

**Химиявий хоссалари.** Гетероциклик бирикмалар ичида «ароматик» хусусият энг кучли намоён бўладиган модда тиофендир. Тиофен ҳатто бензолдан ҳам осон галогенланади, сульфоланади ва нитроланади. Бунда α-ҳолатдаги водород атомлари галогенга, сульфо- ва нитрогруппаларга алмашинади:



Тиофенда ароматиклик хоссаси жуда кучли бўлгани учун у қийинчилик билан бирикиш реакцияларига киришади. Масалан, тиофен палладий иштирокида 2—4 атм. босим остида водородни бириктириб олади ва тетрагидротиофен, яъни тиофанга айланади:



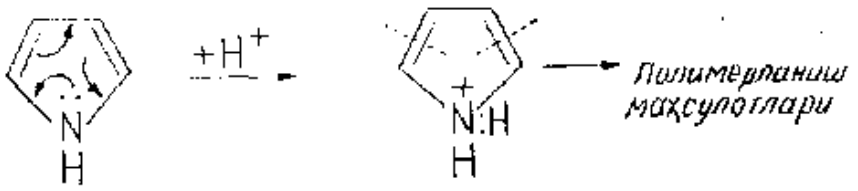

*Тиофан*

Тиофеннинг ҳосилалари, жумладан тиофан, медицина препарати ихтиол суртма мойи таркибида сақланади. Ихтиол баъзи бир тери касалликларини, чипончи сарамасини даволашда қўлланилади.

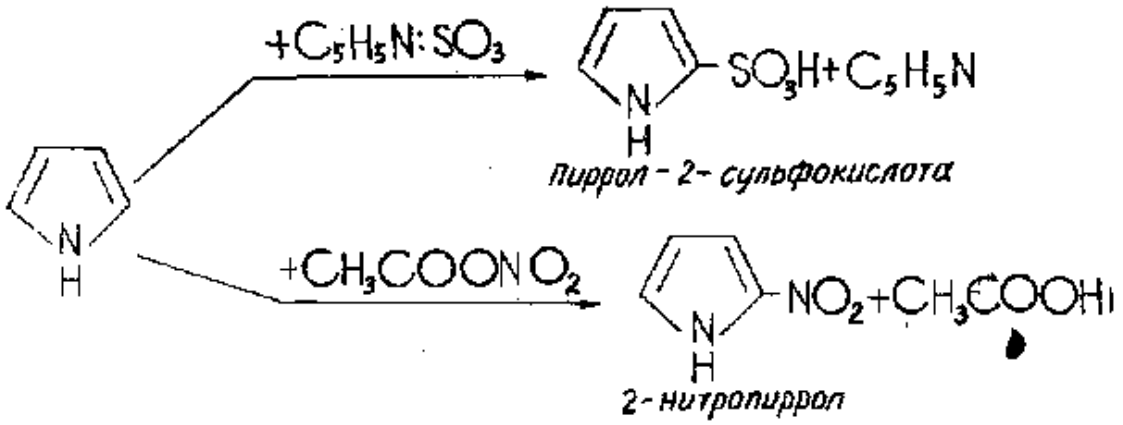
**Пиррол** ёғсизлантирилган суякларни қуруқ ҳайдаш билан ҳосил қилинади. У, шунингдек, суяк мойидан ҳам ажратиб олиниши мумкин. Саноатда пиррол Ю. К. Юрьев усули орқали фуранга аммиак таъсир эттириб олинади.

*Пиррол 130°С да қайнайдиган, сувда эримайдиган рангсиз суюқлик*, ҳавода қўнғир тусга киради (оксидланади). Пирролнинг ҳиди хлороформ ҳидини эслатади. Қуйидаги реакция пиррол учун жуда сезгир реакция ҳисобланади: хлорид кислота билан ҳўлланган қарағай чўпи пиррол буғи таъсирида қизил рангга бўялади. Бу реакция пирролни (pyrrol — қизил мой) аташга сабаб бўлган.

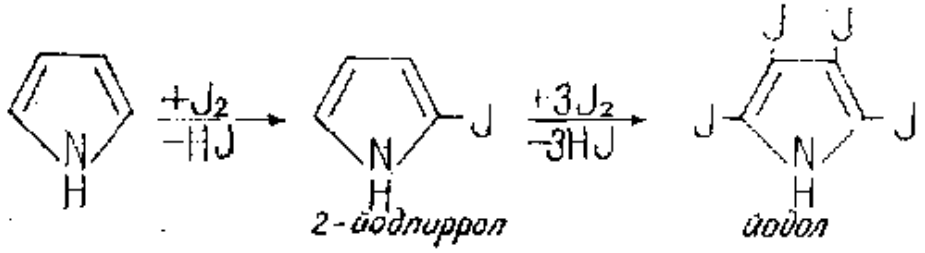
**Химиявий хоссалари.** Пиррол ва унинг ҳосилалари ароматик хоссаларни намоён қилади. Бироқ пирролдаги бу хосса тиофендагига нисбатан бирмунча кучсиз. Пиррол электрофил ўрин олиш, яъни галогенланиш, сульфоланиш, нитроланиш ва ацилланиш реакцияларига киришади. Пиррол фуран сингари «ацидофоб» бирикма, яъни кучли кислоталар пирролни смолага айлантиради, бунда пиррол полимерланади. Кучли кислоталар пирролга (шунингдек фуранга) таъсир қилганда кислота протони гетероатомнинг электронлар жуфтига бирикади, натижада электронларнинг «ароматик секстети» бузилади, ароматик хосса йўқолади ва пиррол (*шунингдек фуран*) худди *конъюгирланган диен бирикмалар* каби полимерланади:




Шунинг учун пирролни сульфолаш ва нитролашда пиридинсульфотриоксид ва ацетилнитрат ишлатилади:



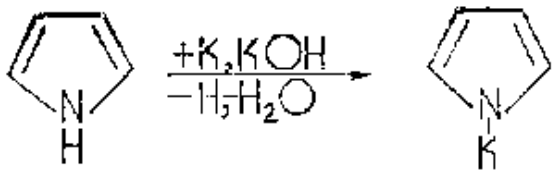

Галогенлашда, масалан йодлашда дастлаб 2-йодпиррол, сўнгра эса 2, 3, 4, 5-тетрайодпиррол, яъни йодол ҳосил бўлади:



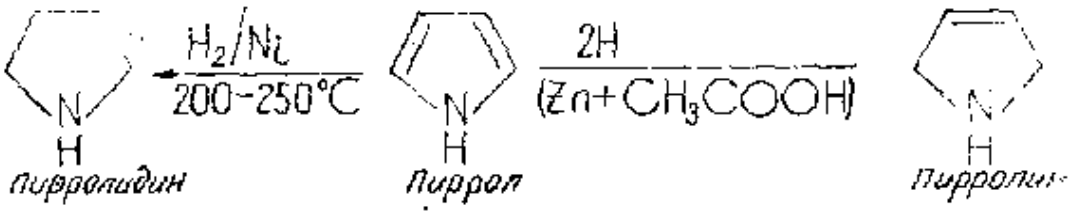

Йодол антисептик модда сифатида ишлатилади.

Пиррол кислота-асосли хоссага эга. Гетероатом азотдаги умумлашмаган электронлар жуфтининг ҳалқага силжиши натижасида пиррол молекуласидаги >NH группанинг сув молекуласидан протонни тортиб олиш қобилияти сусаяди. Натижада гидроксил анионлари кам ҳосил бўлади, шунинг учун ҳам пиррол жуда кучсиз асос хоссага эга.

Гетероатом азот билан водород орасидаги боғни ҳосил қилган электрон булутлари азотга силжиган бўлгани учун водород қисман ҳаракатчан бўлиб қолади ва шу туфайли у калий метали ёки кучли KOH эритмаси таъсирида калийга ўрин алмашинади. Бунда қаттиқ модда — калий пиррол ҳосил бўлади:




Пиррол бириктириш реакцияларига ҳам киришади. Пиррол юмшоқ шароитда ($Zn+CH_3COOH$) гидрогенланганда пирролин ёки дигидропиррол ҳосил бўлади. Платина ёки никель катализатори иштирокида гидрогенланганда эса пирролидин ёки тетрагидропиррол ҳосил бўлади.

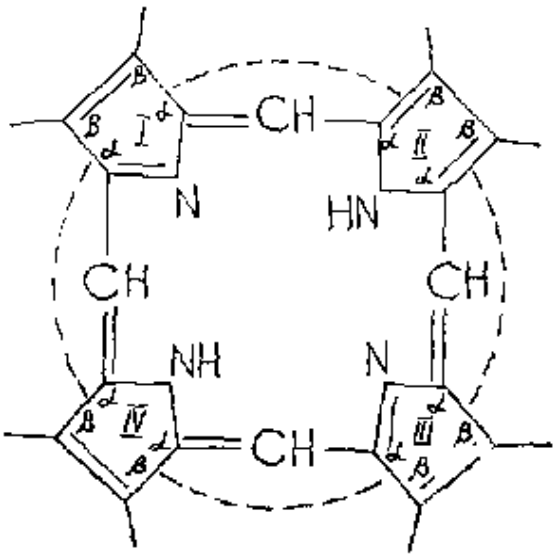



Иккита водород атоми бирикиши натижасидаёқ, яъни пирролин ҳосил бўлгандаёқ, гетероциклнинг хоссаларида кескин ўзгариш содир бўлади: пирролнинг ароматик хоссаси, шунингдек унинг кучсиз асосли хоссаси йўқолади. Ҳосил бўлган пирролин тўйинмаган ёг қатор аминларга ўхшаш кучли асосли хоссага эга. Пирролидин эса 88°С да қайнайдиган, сувда эрийдиган тўйинган аминларнинг хоссаларига эга бўлган кучли асосдир. Пирролидин ҳалқаси никотин, атропин, кокаин каби алкалоидлар молекуласида, шунингдек оқсилларнинг тузилишида иштирок этадиган баъзи бир аминокислоталар молекуласида сақланади. Пиррол ва унинг қайтарилиш маҳсулотлари хлорофилл ва гемоглобин каби муҳим бирикмалар молекулаларида сақланади.

**Хлорофилл** — ўсимликларнинг яшил бўёқ моддаси бўлиб, у фотосинтез процессини амалга оширишда зарур модда ҳисобланади. Фотосинтезда эса нур энергияси ютилади ҳамда ҳаводаги $CO_2$ органик бирикмага айланади. Хлорофиллда магний сақланади.

**Гемоглобин** — қоннинг қизил бўёқ моддаси бўлиб, у инсон ва юқори умуртқали ҳайвонлар организмида кислород ташувчи бўлиб хизмат қилади. Гемоглобин иккита таркибий қисмдан: глобин оқсили ва анчагина мураккаб тузилишга эга бўлган ва темир сақлаган модда — геминдан иборат.

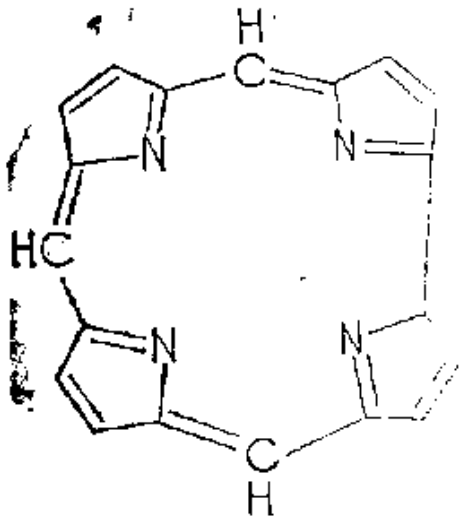
Хлорофилл ва гемин молекулаларининг асосида тўртта азот сақлаган беш аъзоли гетероцикллар ётади. Бу беш аъзоли гетероцикллар α-ҳолатда ўзаро углерод орқали бириккан бўлиб, 16 аъзоли порфин ядросини ҳосил қилади:



Келтирилган схемадан кўриниб турибдики, II ҳалқа пирролнинг нормал тузилишига, I ва III ҳалқалар пиррол изомери — пирроленин  тузилишига, IV ҳалқа эса — пирролин ҳалқаси тузилишига эга.

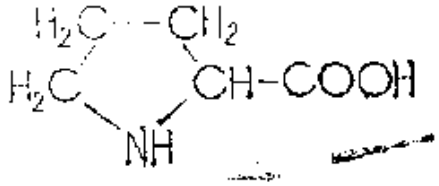
Порфинда 11 та оралатма қўш боғнинг 22 та π-электрони ва 4 та азот атомининг тўрт жуфт умумлашмаган *p*-электронлари (жами 30 та электрон) мезомер таъсирлашишда иштирок этади. Демак, молекуласидаги мезомер таъсирлашишда иштирок этадиган электронларнинг умумий сони Хюккелнинг ароматиклик қоидаси талабига $4n+2$ $(7\times4+2=30)$ жавоб беради. Шунинг учун ҳам порфин бензонд бўлмаган барқарор ароматик бирикма бўлиб, унинг тўқ қизил кристаллари 360°C дан юқори температурада парчаланади.

**Коррин ҳалқаси** порфин ҳалқаси каби ёпиқ тетрапирролли системани сақлайди, бироқ порфиндан фарқли равишда иккита пиррол ҳалқалари ўзаро углерод атоми билан эмас, балки бевосита бириккандир:



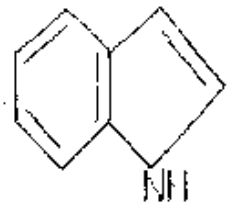
Коррин ҳалқаси $B_{12}$ витамини молекуласининг таркибига кириб, унинг тўртта азот атоми кобальт билан боғлангандир; кобальт эса ўз навбатида цианид группа билан боғланган, шунга кўра $B_{12}$ витамини яна цианкобаламин деб ҳам аталади. $B_{12}$ витамин таркибида яна рибофураноза системаси, бензимидазол ҳалқаси, фосфат кислота қолдиғи ва баъзи бир бошқа қолдиқлар сақланади. $B_{12}$ витамини жуда кичик дозада хавфли қонсизликни даволайди.

**Пролин** ёки **α-пирролидинкарбон кислота** — оқсил моддаларнинг гидролизида ҳосил бўладиган аминокислотадир:

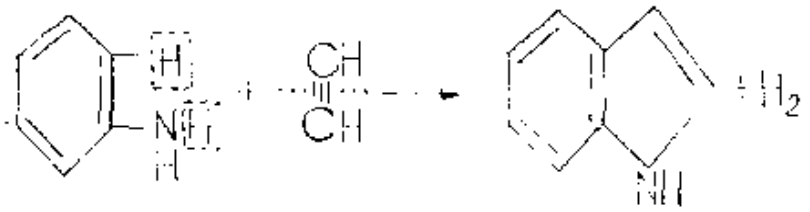


Пролин ҳар хил усуллар билан синтез қилинади. Табиий пролин 220—222°С да суюқланади, қутбланган нур текислигини чапга буради. Пролин қолдиғи қимматбаҳо антибиотик модда — «С» грамицидини молекуласининг таркибига киради.

**Индол.** Қатор муҳим бирикмаларда пиррол ҳалқаси бензол ҳалқаси билан конденсирланган ҳолда учрайди. Бундай конденсирланган система индол ёки бензпиррол деб аталади. Индол номи бу бирикманинг биринчи марта кўк индиго бўёғидан олиганлиги билан боғлиқ.



Индол оқсиллар чиринганда ҳосил бўлади. Саноатда индол тошкўмир смоласининг 240—260°С да қайнайдиган фракциясидан ажратиб олинади. Индолни ҳосил қилишнинг синтетик усулларидан энг оддийси Чичибабин томонидан ишлаб чиқилган бўлиб, бу усулда анилин ацетилен билан конденсирланади:

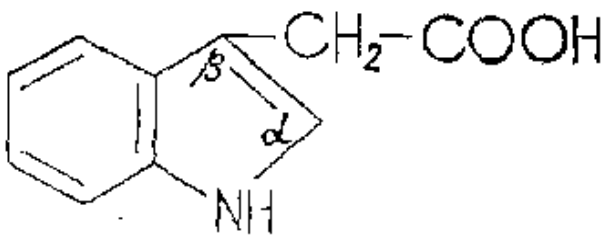


Индол 52°С да суюқланадиган, ёқимсиз ҳидли, рангсиз кристалл модда, тошкўмир смоласида ва жасмин, апельсин, оқ акация гулларининг эфир мойлари таркибида учрайди. Индол катта концентрацияда ёқимсиз, оз концентрацияда эса ёқимли ҳидга эга. Шунга кўра индол парфюмерия саноатида ишлатилади.

Химиявий хоссалари бўйича индол пирролга жуда ўхшаш: ҳавода оксидланиши туфайли қораяди, кислоталар таъсирида смолаланади ва бошқалар.

Индол ҳалқаси қатор жуда муҳим бирикмалар, жумладан гетероауксин, триптофан ва индиголар молекуласида сақланади.

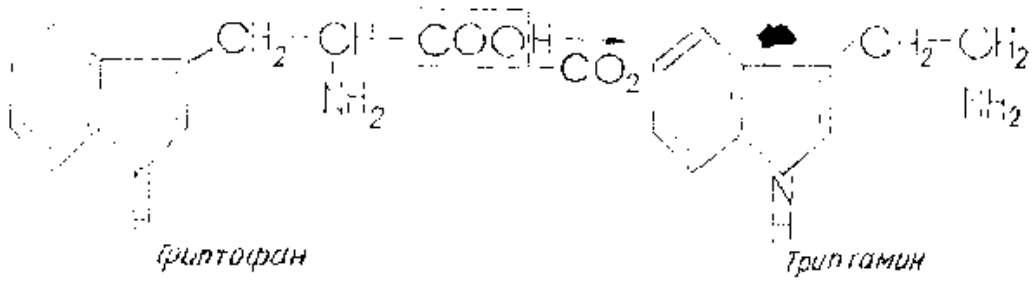
**Гетероауксин** ёки **β-индолилсирка кислота** қаттиқ модда бўлиб,



ўсимликларда жуда кам миқдорда сақланади. Аммо шунга қарамай у ўсимликларнинг ўсишига жуда катта таъсир кўрсата-

ди. Гетероауксин ўсимликлар ўсишини тезлаштирувчи табиий моддалар группасига киради. Бу хил моддалар ауксинлар дейилиб, ўсимликлар гормони вазифасини бажаради. Гетероауксинни дастлаб Кёгл одам сийдигидан ажратиб олган, кейин ўсимликларда мавжудлиги аниқланган. Ўсимликларда ауксинлар жуда кам миқдорда бўлади. Уларнинг ўсимлик ўсишига қандай таъсир кўрсатиш механизми ҳам бутунлай аниқланган эмас. Аммо ауксинлардан қишлоқ хўжалигида фойдаланиш яхши натижалар бермоқда.

**Триптофан** (β-индолил-α-аминопропион кислота) оқсил моддалар гидролизида ҳосил бўладиган энг муҳим гетероциклик аминокислоталардан биридир. Триптофан инсон овқатининг зарурий қисмидир (*алмашинмайдиган аминокислота*). *У оптик актив* модда бўлиб, L-конфигурацияга эга. Чиритувчи бактериялар таъсирида декарбоксилланганда триптофан заҳарли модда — триптамингa айланади.

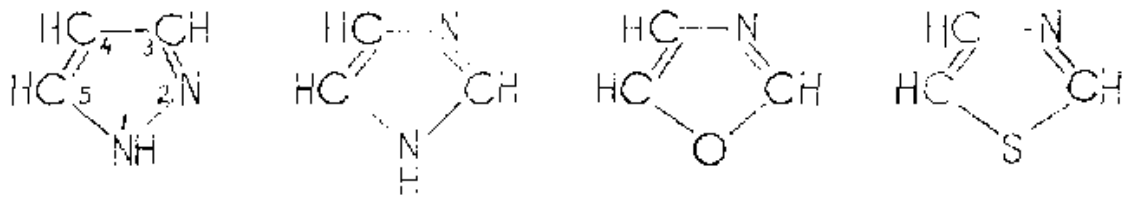



*Триптофан* *Триптамин*

Триптамин бирламчи алифатик аминларнинг хоссаларини қайтаради.

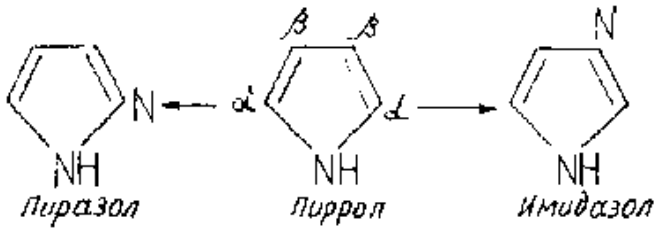
## ИККИ ГЕТЕРОАТОМЛИ БЕШ АЪЗОЛИ ГЕТЕРОЦИКЛЛАР

Икки гетероатомли беш аъзоли гетероцикллардан **азолларни,** яъни ҳар иккала ёки лоақал битта гетероатоми азот бўлган беш аъзоли гетероцикларни кўриб чиқамиз. Энг муҳим азолларга пиразол, имидазол, оксазол ва тиазол киради:

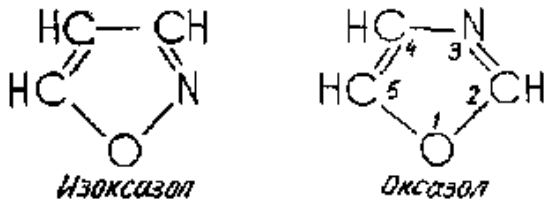



*Пиразол* *Имидазол* *Оксазол* *Тиазол*

Пиразол ва имидазолни пирролдаги битта CH группани азот атоми билан алмашинишидан ҳосил бўлган моддалар деб қараш мумкин; α- ёки β- ҳолатдаги CH группанинг алмашинганига қараб иккита изомер — пиразол ва имидазол ҳосил бўлади:

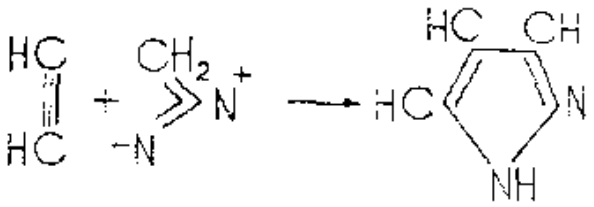



Агар фуран молекуласидаги битта метин группа азотга алмаштирилса оксазол ва изоксазол ҳосил бўлади:



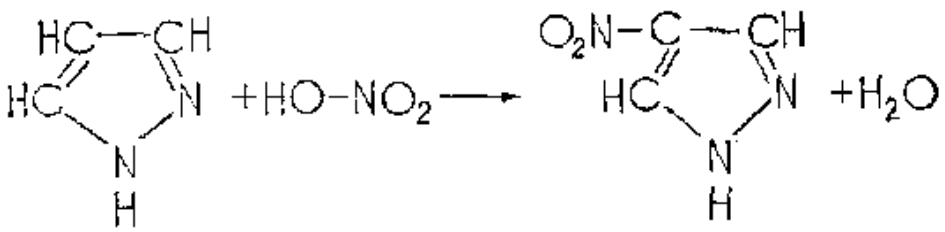

Тиазолни эса битта β-ҳолатдаги метин группаси азотга алмашинган *тиофен* деб қараш мумкин.

**Пиразол ва унинг ҳосилалари.** Пиразолни синтезлаш усулларидан бирида ацетилен диазометан билан ўзаро таъсирлашади:

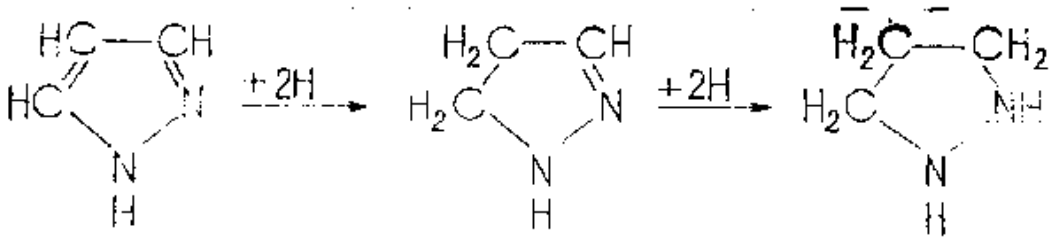


Пиразол 69—70°С да суюқланадиган, сувда, спиртда, эфирда ва бензолда яхши эрийдиган *пиридин ҳидли кристалл модда*. Пирролдан фарқли равишда иккинчи азот атомининг пайдо бўлиши туфайли пиразолда асосли хоссалар яққол намоён бўлади. Пиразолдаги *иминогруппа водороди пирролдаги каби жуда кучсиз кислота* хоссаларига эга.

Пиразол ароматик характерга эга. У оксидловчилар, шунингдек, кислота ва ишқорлар таъсирига чидамлидир. Пиразол электрофил ўрин олиш реакцияларига осон киришади. У тегишли кислоталар таъсирида нитроланади ва сульфолашади, галогенлар таъсирида галогенланиш реакциясига киришади. Бунда ўринбосарлар 4-углерод атомига келиб жойлашади. Масалан, пиразол нитроланганда 4-нитропиразол ҳосил бўлади:

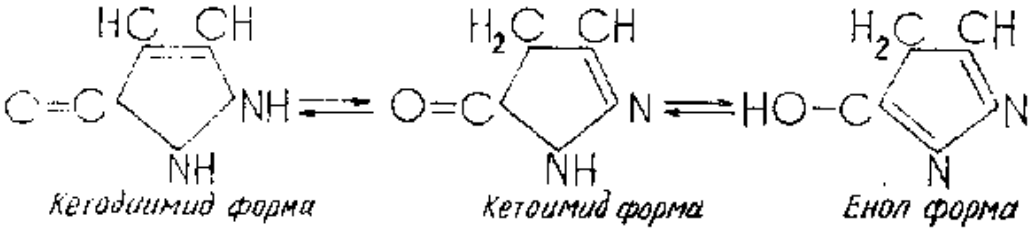


Пиразол қайтарилганда **пиразолин** ва **пиразолидин** ҳосил бўлади:

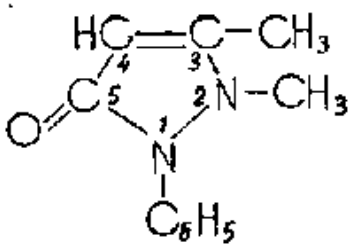


Пиразолин ва пиразолидин пиразолга нисбатан анчагина кучли асослардир.

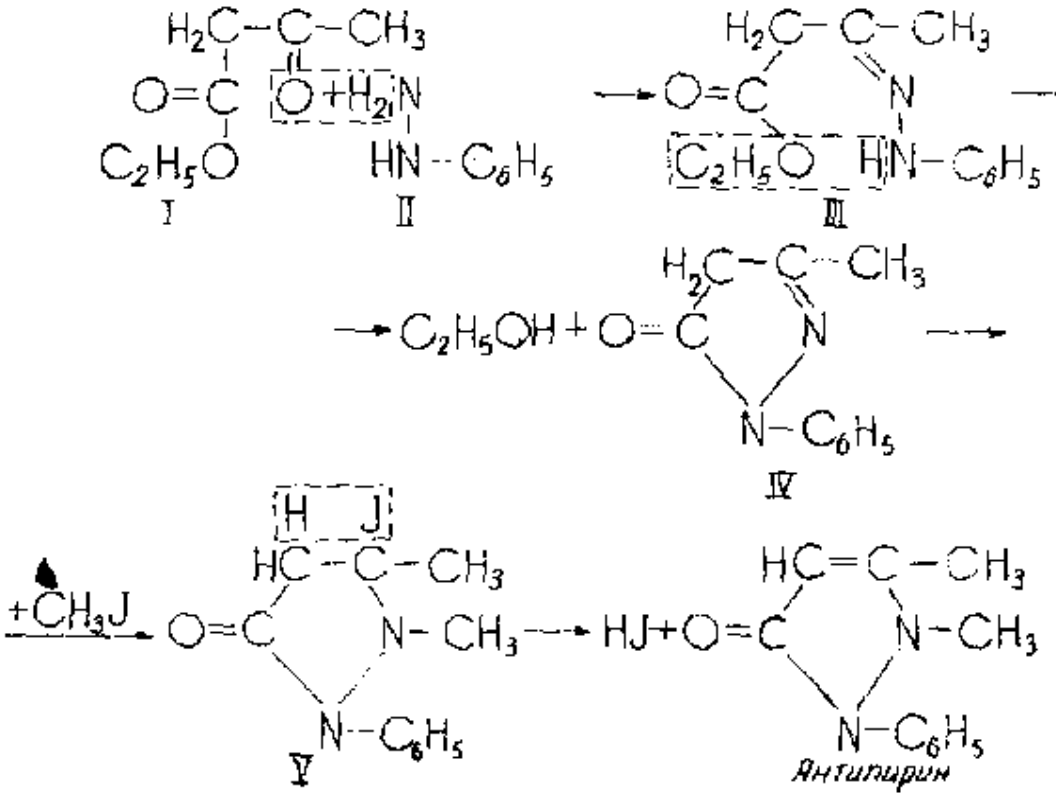
Пиразолин ҳосиласи — пиразолон — кетон группа сақлайди. Пиразолон ҳалқаси қимматбаҳо медицина препаратлари — антипирин, амидопирин ва анальгин молекулаларининг асосини ташкил қилади. Пиразолон қуйидаги таутомер формаларда бўлиши мумкин:




**Антипирин.** Антипирин химиявий тузилиши жиҳатдан 1-фенил-2, 3-диметилпиразолон-5 дир.

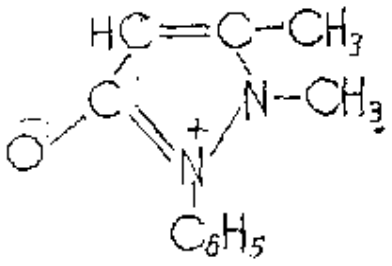


Антипиринни синтезлашнинг бир неча усуллари мавжуддир. Бу усуллардан бирида фенилгидразин (II) ва ацетосирка эфир (I) совуқда ўзаро таъсирлашиб ацетосирка эфирнинг фенилгидразони (III) ҳосил бўлади:




Ацетосирка эфир фенилгидразони қиздирилганда этил спирт ажралиб чиқади ва ҳалқа ёпилиб 1-фенил-3-метилпиразолон-5 (IV) ҳосил бўлади (пиразолон ҳалқа бу бирикмада кетоимид формада бўлади). Кейин олинган 1-фенил-3-метилпиразолон-5 метил йодид $CH_3J$ билан метилланади. Бунда метил йодид қўш боғнинг узилган жойига бирикади. Ҳосил бўлган оралиқ маҳсулот (V) дан HJ ажралиб чиқиб, бошқа жойда қўш боғ ҳосил бўлади. Натижада, 1-фенил-2, 3-диметилпиразолон-5 ёки *антипирин* ҳосил бўлади.

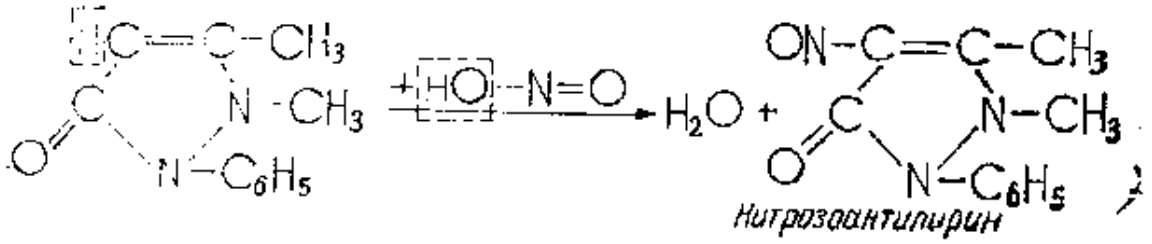
*Антипирин* — аччиқ таъмли оқ кристалл модда, 111—113°С да суюқланади. Сувда жуда осон эрийди. Бу антипириннинг бетаин типидаги ички тузи ҳосил бўлиши билан тушунтирилади:



Антипирин учун қуйидаги сифат реакциялари характерлидир:

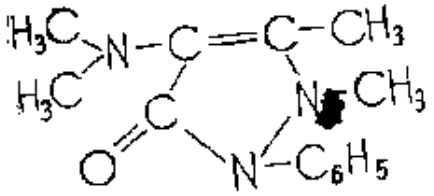
1. Антипирин $FeCl_3$ эритмаси билан қизил рангга бўялади. Бу антипириннинг темир (III)-хлорид билан қизил рангли комплекс бирикма — ферропирин — $3C_{11}H_{12}ON_2 \cdot 2FeCl_3$ ҳосил қилиши туфайлидир.

2. Антипирин нитрит кислота билан яшил рангга бўялади. Бу реакцияда пиразолон ҳалқасининг 4-углерод атомидаги ҳаракатчан водород осонлик билан нитрозогруппага алмашинади, яъни антипирин нитрозоланади:




Бу реакцияда ҳосил бўлган нитрозоантипирин яшил рангли модда бўлиб, антипирин ҳосиласи амидопирин синтезида муҳим оралиқ маҳсулот бўлади. Антипирин медицинада иситмани туширувчи, шунингдек оғриқ қолдирувчи восита сифатида кенг қўлланилади.

**Амидопирин** (пирамидон) — антипирин ҳосиласи бўлиб, ўзининг тузилиши жиҳатидан диметиламиноантипирин ёки 1-фенил-2, 3-диметил 4-диметиламинопиразолон-5 дир:

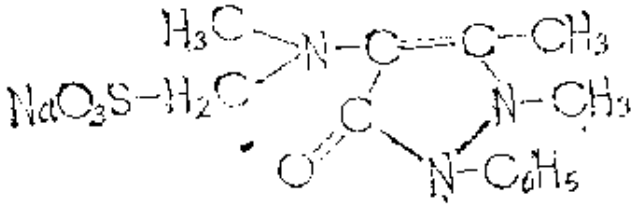


Амидопирин $FeCl_3$ ва $HNO_2$ лар билан бинафша рангга бўялади. Бу реакциялар асосида бўялган оралиқ оксидланиш маҳсулотларининг ҳосил бўлиши ётади: оксидловчи $FeCl_3$ ва $HNO_2$ лар кўп олинган бўлса оксидланиш тез охирига етиб, эритма рангсизланади.

Амидопирин иситмани туширувчи ва оғриқ қолдирувчи восита бўлиши билан бирга организмга антиневрологик таъсир ҳам кўрсатади. Амидопирин антипирингга қараганда организмга узоқ вақт давомида таъсир кўрсатади.

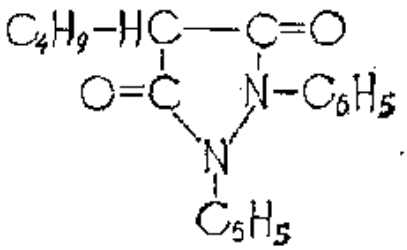
Пиразолон ҳосилалари яна бўёқ моддаларни синтезлашда ишлатилади.

**Анальгин** химиявий жиҳатдан 1-фенил-2,3-диметил-4-метиламинопиразолон-5-N-метансульфонат натрийдир.



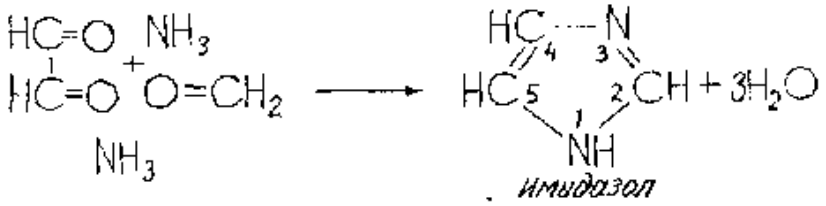
Анальгин — оқ кристалл модда. Сувда жуда осон, спиртда эса қийин эрийди. Анальгин медицинада оғриқни қолдирувчи, иситмани туширувчи ва яллиғланишга қарши восита сифатида ишлатилади.

**Бутадион** химиявий жиҳатдан 1,2-дифенил-4-бутилпиразолидиндион-3, 5-дир.



Оқ кристалл модда, сувда эримайди, спиртда қийин, натрий ишқори эритмасида яхши эрийди. У оғриқни қолдирувчи, иситмани туширувчи ва яллиғланишга қарши восита сифатида ишлатилади.

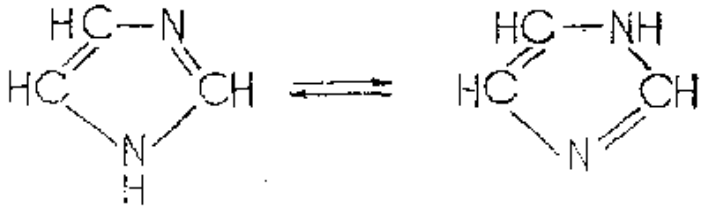
**Имидазол ва унинг ҳосилалари.** Имидазол формальдегид, аммиак ва глиоксалдан синтезланади:



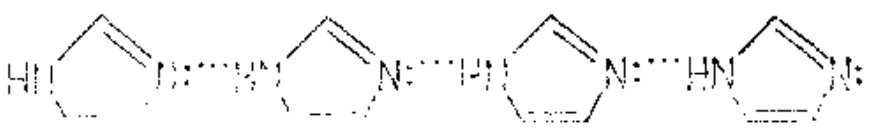

Синтезда глиоксал қўлланилгани учун имидазолни яна глиоксалин деб ҳам аталади.

Имидазол — 90°С да суюқланадиган, асосли хоссаси кучли ифодаланган қаттиқ модда. У сувда яхши эрийди, қутбсиз органик эритувчиларда ёмон эрийди.

Имидазол молекуласидаги иккала азот атоми тенг қийматли. Водород атоми бир азот атомидан иккинчисига ўтиб туради:

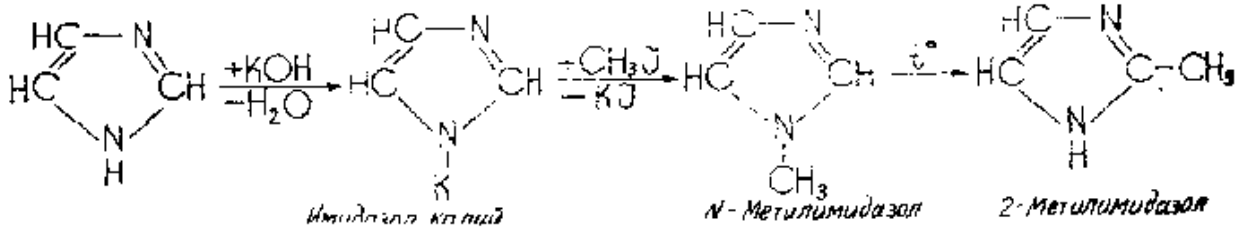


Текширишлар имидазол молекулалари ассоцияланган ҳолда бўлиб, улар орасида молекулалараро водород боғлар мавжудлигини кўрсатди. Молекулалараро водород боғлар 3-ҳолатдаги азот атомининг эркин электрон жуфти ва 1-ҳолатдаги азот атомининг водороди орасида ҳосил бўлади.



Имидазол ўзининг изомери бўлган пиразолга нисбатан анча кучли асосдир (имидазолнинг асосли константаси $1,2 \cdot 10^{-7}$, пира-

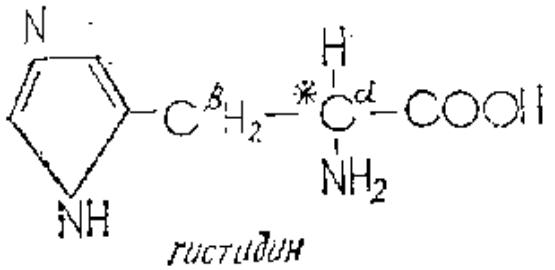
золники — $3{,}0 \cdot 10^{-12}$). Имидазол минерал кислоталар билан реакцияга киришиб гидролизланмайдиган тузлар ҳосил қилади. Шу билан бирга имидазолдаги NH группанинг водород атоми кислотали хоссани намоён қилади. Масалан, имидазолнинг калийли ҳосилалари мавжуд. Уларда калий NH нинг водородига алмашинган бўлади. Имидазолнинг калийли ҳосиласи эса галоидли алкиллар билан реакцияга киришиб N-алкилимидазол ҳосил қилади. N-алкилимидазол қиздирилганда 2-алкилимидазолга қайта гуруҳланади:



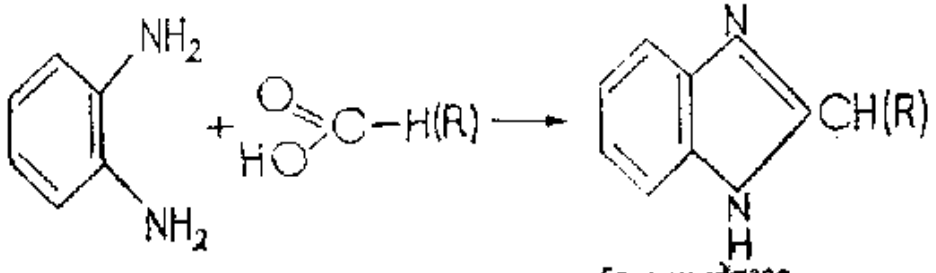

Имидазол ароматик хоссага эга. У электрофил ўрин олиш реакцияларига киришади, осон галогенланади, нитроланади ва сульфоланади. Бунда ўринбосарлар 4-углерод атомига келиб жойлашади.

Имидазол ҳалқаси оқсил моддаларнинг тузилишида иштирок этадиган баъзи бир аминокислоталар таркибига, шунингдек анчагина мураккаб тузилган гетероциклик ҳалқа — п у р и н таркибига киради. Имидазол ҳалқаси баъзи бир алкалоидлар (масалан, пилокарпин) молекулаларида сақланади.

**Гистидин** ёки β-имидазолил-α-аланин гетероциклик аминокислота бўлиб, оқсил моддаларнинг гидролизида ҳосил бўлади. Гистидин гемоглобиннинг оқсил қисми — глобинда анчагина миқдорда сақланади. Оқсил таркибига кирадиган бошқа аминокислоталар каби L-конфигурацияга эга. Кучли ишқорий хоссаларни намоён қилади.

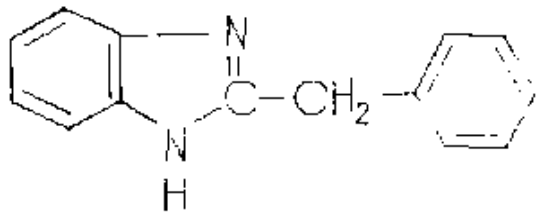



**Бензимидазол** ва унинг ҳосилалари *о*-фенилендиаминнинг карбон кислоталар билан ўзаро таъсирлашуви натижасида ҳосил бўлади:



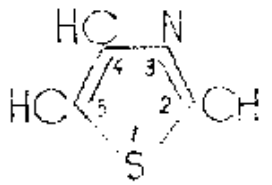
Бензимидазол ҳалқаси баъзи бир табиий бирикмалар ($B_{12}$ витамини), шунингдек синтетик фармпрепаратлар (дибазол) таркибида сақланади.

**Дибазол** химиявий жиҳатдан 2- бензилбензимидазолдир:

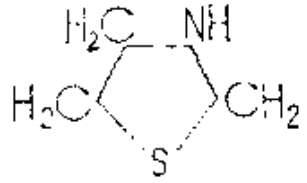


Оқ ёки бироз кулранг тусли оқ кристалл модда. Сувда қийин, спиртда эса осон эрийди. Гигроскопик модда. Қон томирларни кенгайтириш, спазмалитик ва гипотензив таъсирга эга. Шунинг учун ҳам гипертония касаллигини даволашда ишлатилади.

**Тиазолни** NH группаси олтингугуртга алмашинган имидазол деб қараш мумкин. Тиазол ҳалқаси қимматбаҳо медицина препаратлари — норсульфазол, $B_1$ витамини таркибига киради, тўлиқ гидрогенланган тиазол-тиазолидин ҳалқаси эса пенициллин молекуласида мавжуддир:



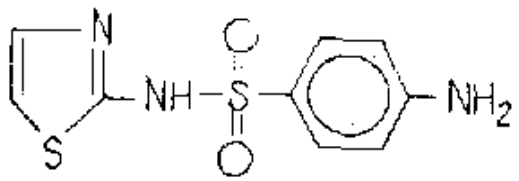
*Тиазол*



*Тиазолидин*

*Тиазол 117°С да қайнайдиган учувчан суюқлик, ундан пиридин* ҳидини эслатувчи ҳид келади. Тиазол химиявий хоссалари жиҳатдан пиридинга ўхшайди. У қайтарувчилар, калий перманганат ва ҳатто *нитрат кислота каби кучли оксидловчилар таъсирида ҳам* деярли ўзгармайди. Кучли минерал кислоталар билан реакцияга киришиб барқарор тузлар ҳосил қилади.

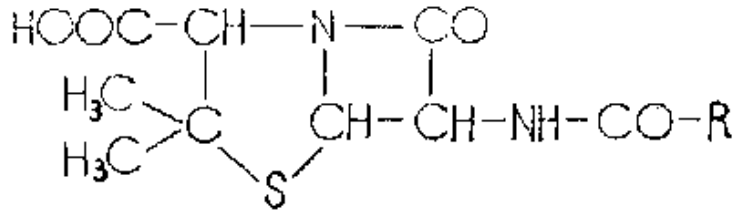
**Норсульфазол**, бошқа ҳамма сульфаниламид *препаратлари* каби, стрептоцидининг ҳосиласидир. У стрептоциддан сульфамид группасидаги водород атомига алмашинган тиазол ҳалқасининг мавжудлиги билан фарқланади:



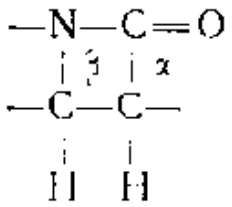
*Норсульфазол*

Норсульфазол медицинада зотилжам, сўзак, менингит ҳамда стрептококкли сепсис касалликларини даволашда ишлатилади.

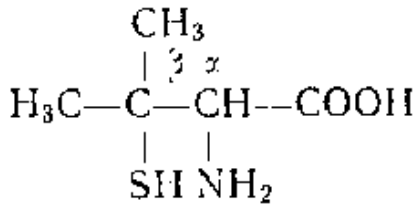
**Пенициллин** биринчи марта антибиотик модда сифатида В. А. Манассеин ва Н. Г. Полотебнов томонидан аниқланган. Улар Penicillium notatum моғорининг йирингли яраларнинг битишига ижобий таъсир қилишини кўрсатиб бердилар. Фақатгина иккинчи жаҳон уруши вақтида инглиз олимлари (Флеминг ва бошқалар) пенициллинни ажратиб олишга ва унинг тузилишини аниқлашга муяссар бўлдилар. Аниқланишича умумий тузилишга эга бўлган бир неча пенициллин мавжуд бўлиб, улар фақат радикал (R) билан фарқланар экан:



Пенициллинлар молекулаларининг асосида ниҳоятда турғун бўлмаган тўрт аъзоли β-лактам ҳалқаси билан конденсирланган тиазолидин ҳалқаси ётади:



Пенициллин молекуласида тўрт аъзоли β-лактам ҳалқаси борлиги учун у химиявий жиҳатдан беқарор модда бўлиши керак. Дарҳақиқат, пенициллин кислоталар таъсирида осонгина гидролизланади. Бунда ҳосил бўладиган моддалардан бири α-амино-β-тиоизовалериан кислотадир:



Феноксиметилпенициллин, яъни R ли $C_6H_5OCH_2$ — бўлган пенициллин ғоят муҳимдир, чунки у кислоталарга анчагина турғун ва шу туфайли оғиз орқали қўлланилиши мумкин. Феноксиметилпенициллин 1957 йилда АҚШ олими Шихан томонидан тўлиқ синтезланган.

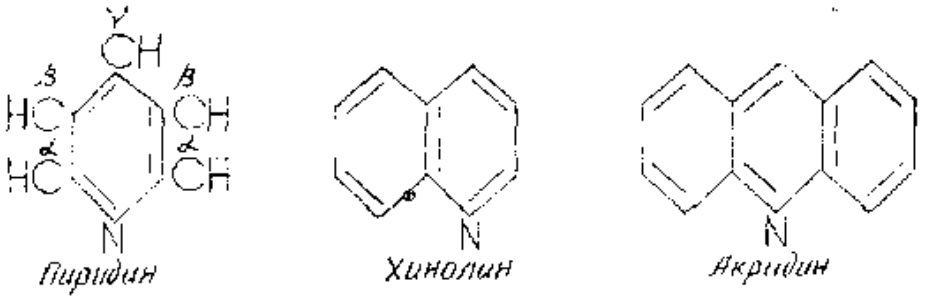
Тез ўзгариш хоссаларига эга бўлган микроорганизмлар қўлланилаётган антибиотикларга мослашиб қолади. Шу туфайли янги-янги антибиотикларни излаб топиш алоҳида аҳамият кашф этади. Мамлакатимизда бундай изланишлар М. Н. Колосов,

А. С. Хохлов, Г. Ф. Гаузе, М. Г. Бражникова, Н. Н. Ломакина ва бошқа олимлар томонидан муваффақиятли амалга оширилмоқда.

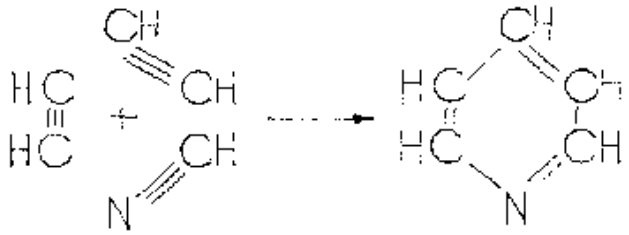
## ОЛТИ АЪЗОЛИ ГЕТЕРОЦИКЛИК БИРИКМАЛАР

### ОЛТИ АЪЗОЛИ АЗОТ АТОМИ САҚЛАГАН ГЕТЕРОЦИКЛЛАР

Энг муҳим олти аъзоли битта азот гетероатоми сақлаган бирикмалардан бири пиридиндир. Пиридин билан бир қаторда унинг битта ёки иккита бензол ҳалқаси билан конденсатланган системалари — *хинолин* ва *акридин* катта аҳамиятга эга:

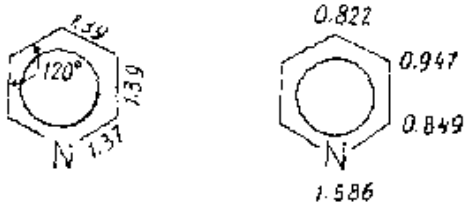



**Пиридин ва унинг ҳосилалари.** Пиридин ўзининг гомологлари билан бирга тошкўмир қатронида, суяк мойида ва бошқаларда сақланади. У одатда тошкўмир қатронидан ажратиб олинади. Пиридинни ҳар хил синтетик усуллар билан ҳам олиш мумкин. Шу усуллардан бирида ацетилен ва цианид кислота аралашмаси қиздирилган найлардан ўтказилади:



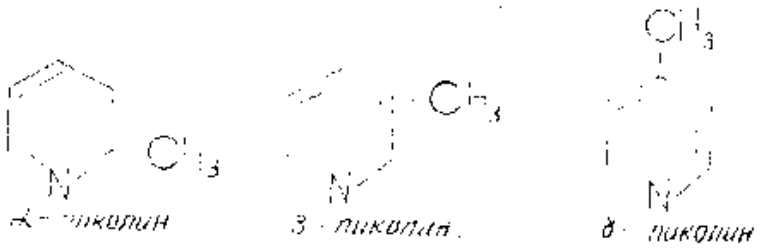
Пиридин кучли ёқимсиз ҳидга эга бўлган рангсиз суюқлик. Сув билан, шунингдек бир қатор органик эритувчилар билан пиридин хоҳлаган нисбатда аралашади. Пиридин гомологларининг тривиал номлари кўп ишлатилади. Монометилпиридинлар — *пиколинлар*, диметилпиридинлар — *лутидинлар*, триметилпиридинлар — *коллодинлар* деб аталади.

Пиридин молекуласидаги боғларнинг электрон тузилиши бензол молекуласидаги боғларнинг тузилишига ўхшаш. Пиридин молекуласи ҳам бир текисликда ётади, атомлараро масофалар бензолдаги атомлараро масофаларга жуда яқин:



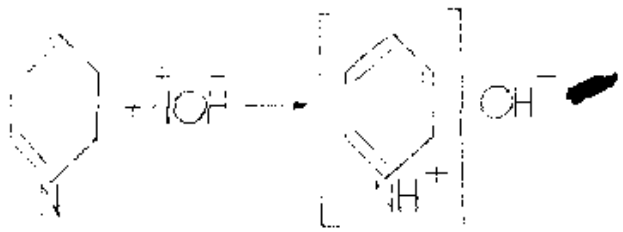
Юқорида айтиб ўтилганидек α- ва γ- ҳолатларда π- электронларнинг зичлиги кичик, шунинг учун ҳам нуклеофил ўрин олиш реакцияларида реагентларнинг ҳужуми биринчи навбатда шу ҳолатдаги углерод атомларига қаратилади. β-Ҳолатдаги углерод атомларида эса электронларнинг зичлиги бирмунча катта бўлганидан электрофил реагентлар шу углеродлардаги водородларга алмашинади.

Пиридин ҳалқасида электронларнинг юқорида кўрсатилганидек тақсимланиши туфайли моноалмашинган пиридин ҳосилалари учта изомерга эга бўлади, масалан:




α- пиколин  β- пиколин  γ- пиколин

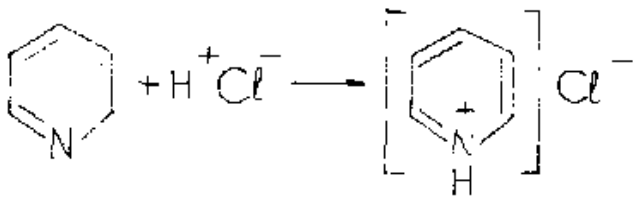
Пиридин аминларнинг азотига маълум даражада ўхшаш азот атоми тутгани учун асосли хоссаларга эга. Пиридиннинг сувдаги эритмаси лакмусни кўк рангга бўяйди, чунки пиридин аминлар каби сув билан аммоний гидроксид $(NH_4)OH^-$ га ўхшаш бирикма ҳосил қилади:




Шу туфайли пиридиннинг сувли эритмаси $FeCl_3$ эритмасига таъсир эттирилганда темир (III)- гидроксиди чўкмага тушади:

$$3(C_5H_5NH)OH^- + FeCl_3 \rightarrow \downarrow Fe(OH)_3 + 3(C_5H_5\overset{+}{N}H)\ Cl^-$$

Кучли минерал ва органик кислоталар билан пиридин яхши кристалланадиган тузлар ҳосил қилади:

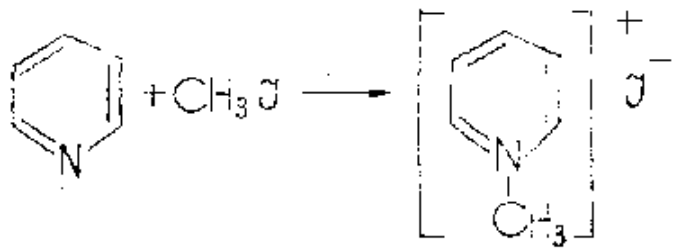



Кучсиз кислоталар ($H_2CO_3$, $CH_3COOH$) билан пиридин турғун тузлар ҳосил қилмайди, чунки улар осон гидролизланиб кетади:

пиридин кучсиз асос, унинг диссоциланиш константаси $K_{25} = 1{,}8 \cdot 10^{-9}$

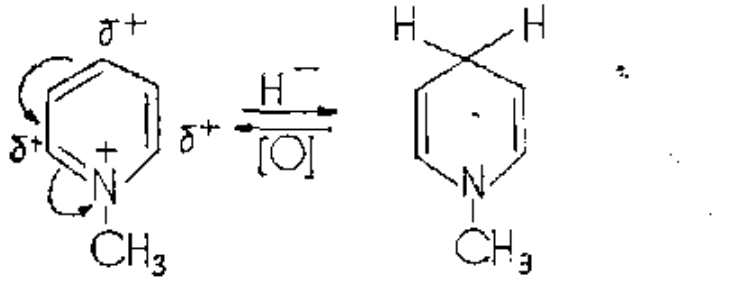
Пиридиннинг бунчалик кучсиз асосли хоссага эга эканлиги азот атомининг эркин жуфт электронларининг ҳалқадаги ароматик боғларнинг π-электронлари билан ўзаро таъсирлашуви билан тушунтирилади. Шунинг оқибатида сув протонининг азотга бирикиб, гидроксил ионининг ажралиб чиқиши қийинлашади.

Пиридин ва унинг гомологлари (пиридин асослари) галоидалкилларни, масалан $CH_3J$ ни, бириктириб олиб галоидалкилатлар ҳосил қилади. Галоидалкилатлар тузилиши жиҳатдан тўртламчи асос тузларига $[R_4N]Cl^-$ ўхшаш бўлиб, кўпинча п и р и д и н и й т у з л а р и деб аталади:



*N-метилпиридиний йодид*

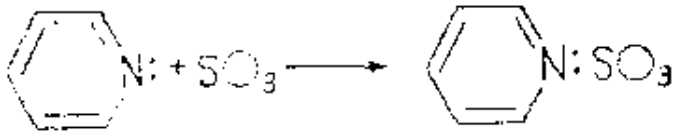
N-метилпиридиний йодид каби тузларда мусбат зарядланган азот атоми ҳисобига пиридиннинг гетероциклик ҳалқаси яна ҳам электронодефицит бўлиб қолади ва шунинг учун нуклеофил атакага яна ҳам таъсирчан бўлиб қолади. Чунончи, кучли нуклеофил гидрид-ионининг N-метилпиридиний катионга таъсири катионнинг 1,4-дигидро-N-метилпиридингача қайтарилишига олиб келади:



*N-метилпиридиний катиони* *1,4-дигидро-N-метилпиридин*

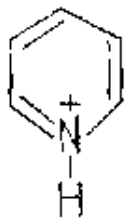
1,4-дигидро-N-метилпиридинда ароматиклик бузилган, шунинг учун ҳам унинг молекуласи тургун эмас ва у тескари реакция-оксидланиш ҳисобига яна ароматик ҳолатга ўтишга интилади. Бу оксидланиш-қайтарилиш реакциялари кофермент $НАД^+$ таъсирига ўхшаш. Кофермент $НАД^+$ нинг таркибига алмашинган пиридиний катиони киради.

Сульфат ангидрид пиридинга бирикиб пиридинсульфотриоксид ҳосил қилади:



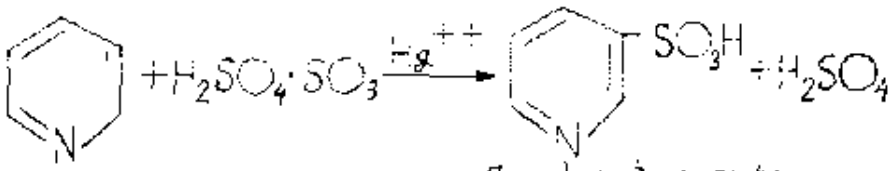
Пиридин ҳалқаси оксидланишга бензол ҳалқаси каби турғундир. Пиридин гомологлари оксидланганда фақат ёнаки занжирлар оксидланади ва тегишли пиридинкарбон кислоталар ҳосил бўлади.

Пиридин электрофил ўрин олиш реакцияларига бензолга нисбатан қийин киришади. Бунинг иккита асосий сабаби бўлиб, улардан биринчиси пиридин азотининг ҳалқадаги умумий π-электронларининг зичлигини камайтиришидир. Иккинчи сабаби шуки, сульфолаш, нитролаш кислотали шароитда олиб борилгани учун пиридиндаги *азот катион ҳолида бўлади:*



Азотдаги мусбат заряд эса ҳалқадаги умумий электрон зичлигини янада камайтириб, электрофил заррачаларнинг ҳужумини қийинлаштиради.

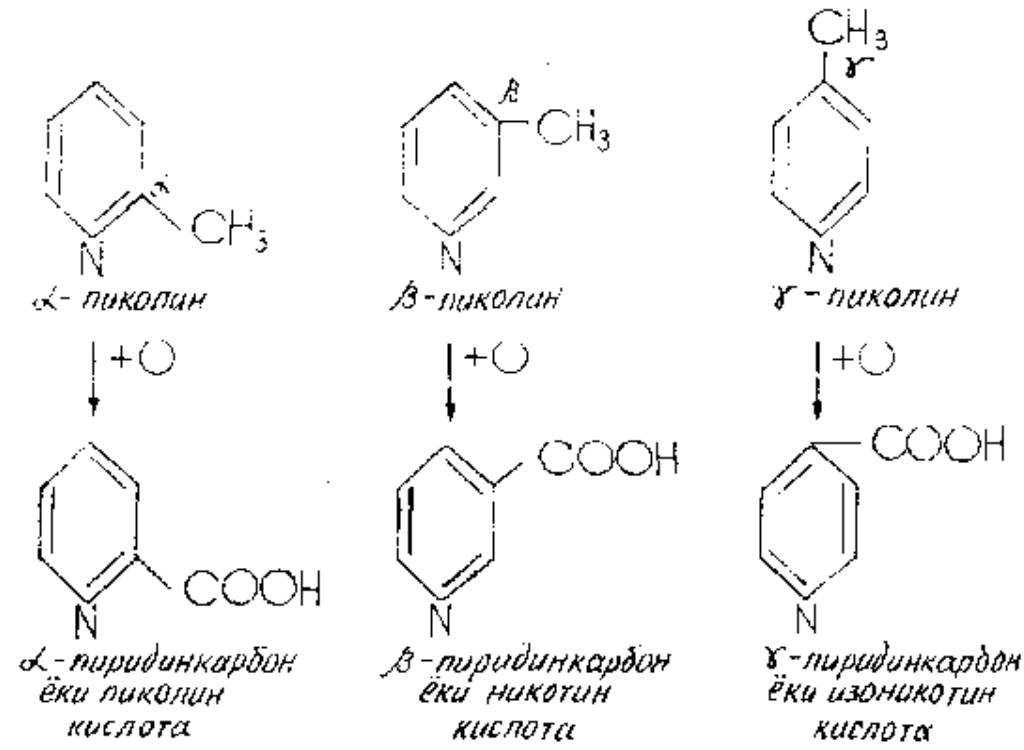
Шунга қарамай юқори температурадада ҳамда катализаторлар иштирокида пиридин сульфолаш, нитролаш ва галогенлаш реакцияларига киришади. Масалан, пиридинни 220—230°С да тутовчи сульфат кислота билан симоб сульфат катализаторлигида сульфолаш мумкин:



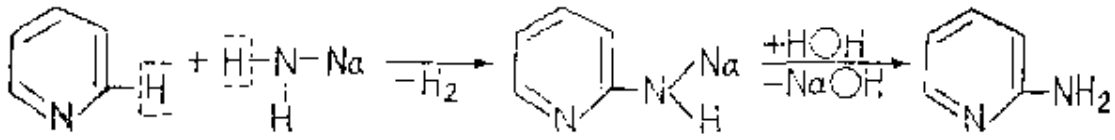
*Пиридин-3-сульфокислота*

**Пиридиннинг гомологлари.** Пиридин гомологларидан *пиколин* деб аталадиган метилпиридинларни кўриб чиқамиз. Илгари кўриб ўтилганидек, пиколинлар учта — α-, β- ва γ- изомерлар ҳолида учрайди. Пиколинлар суюқликлар бўлиб тошкўмир қатронида сақланади.

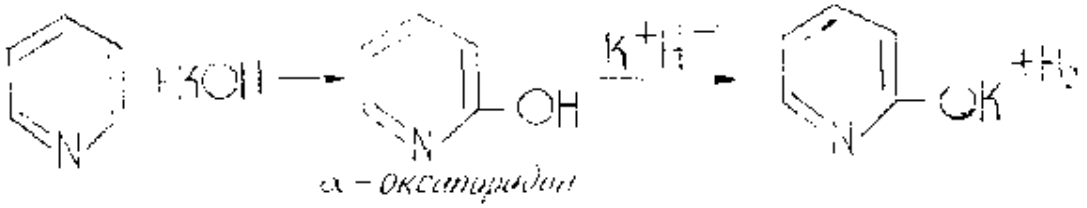
Пиколинлар оксидланганда тегишли α-, β- ва γ- пиридинкарбон кислоталар ҳосил бўлади:



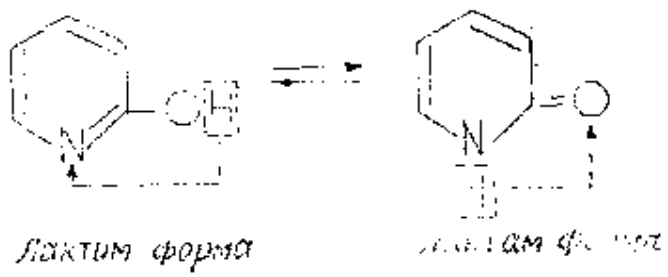

**Аминопиридинлар.** Пиридин нуклеофил ўрин олиш реакцияларига ҳам киришади. Бунда α- ва γ- ҳолатлардаги водородлар алмашинади. Нуклеофил ўрин олиш реакцияларига пиридинни аминлаш, гидроксиллаш реакцияларини мисол қилиб кўрсатиш мумкин. Пиридинга натрий амид таъсир эттирилганда α- ва γ-аминопиридинлар ҳосил бўлишини А. Е. Чичибабин кўрсатиб берди:




Пиридин 300—400°С да қуруқ ўювчи калий билан қиздирилганда α- оксипиридин ҳосил бўлади (А. Е. Чичибабин):

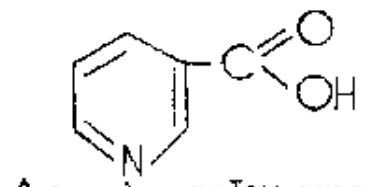



α- оксипиридиннинг таутомер формаси α- пиридондир.

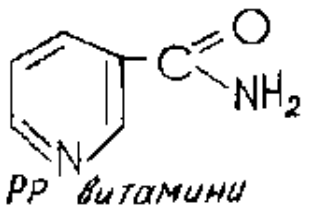


Бу лактим-лактам таутомерияда мувозанат ўнгга кучли силжигандир.

Пиридин ҳалқаси баъзи бир алкалоидлар, масалан, никотин молекуласида, шунингдек РР витамини молекуласида мавжуд бўлади. РР витамини химиявий жиҳатдан β-пиридинкарбон кислотанинг амидидир:



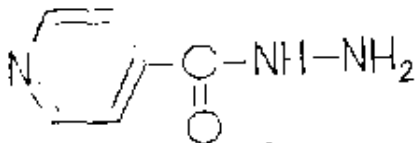
*β-пиридинкарбон кислота*



*РР витамини*

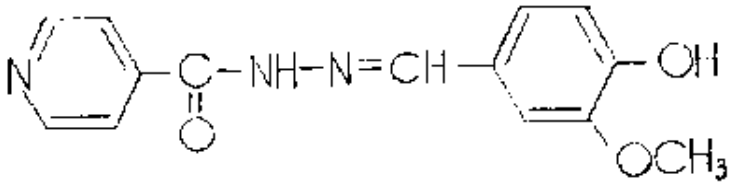
РР витамини пеллагра касаллигини даволашда қўлланилади. Шунингдек, РР витамини киши организмида қатор энг муҳим ҳаётий процессларнинг нормал бориши учун зарурдир.

Кейинги вақтда изоникотин кислота ҳосилалари— изоникотиноилгидразидлар катта аҳамият кашф этди. Ана шундай ҳосилаларга мисол қилиб сил касаллигини даволовчи препарат т у б а з и д и н и кўрсатиш мумкин.

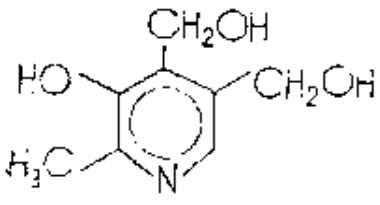


*тубазид*

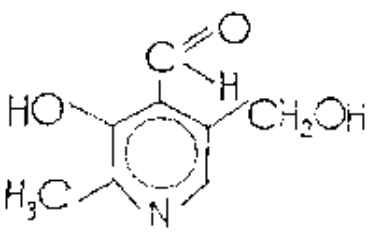
Изоникотиноилгидразидларнинг баъзи бир альдегидлар билан ҳосил қилган гидразонлари силни даволаш активлиги жиҳатдан ПАСК ва стрептомицининг активлигидан ҳам юқоридир. Ана шундай гидразонлардан бири изоникотиноилгидразининг ванилин билан конденсирланишидан ҳосил бўлади ва медицинада ф т и в а з и д номи билан қўлланади.



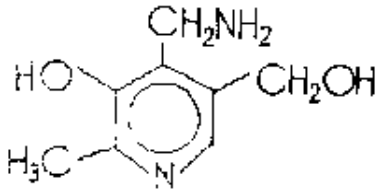
**Пиридоксин ($B_6$ витамини).** Инсон ва ҳайвон организмида оқсил алмашинувининг нормал боришида пиридоксининг роли катта.



*Витамин $B_6$ (пиридоксин)*



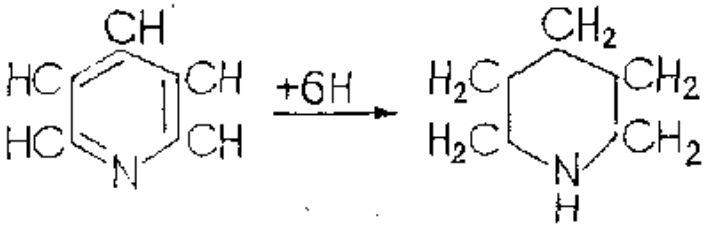
*Пиридоксаль*



*Пиридоксамин*

Организмда пиридоксин осон оксидланиб, пиридоксалга айланади. Пиридоксаль аминлар билан реакцияга киришиб, пиридоксамин ҳосил қилади. Бу уччала бирикма ҳам $B_6$ витаминининг турли формалари бўлиб, организм учун бир хил витаминли таъсирга эга.

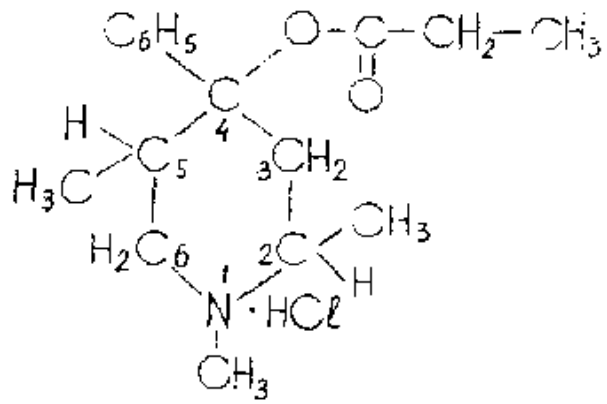
**Пиперидин.** Пиридин каталитик қайтарилганда аста-секин водороднинг бирикиши содир бўлиб, пировардида олтита водород атомларининг бирикиши натижасида пиперидин ҳосил бўлади:



Пиперидин — аммиак ҳидини эслатувчи ҳидли рангсиз суюқлик, 105,6°С да қайнайди, сувда ва органик эритувчиларда осон эрийди. Пиперидин пиридинга нисбатан анчагина кучли асос. Пиперидин ҳалқаси совуқда калий перманганат, хромат ангидрид, нитрат кислота сингари оксидловчилар таъсирига чидамли, лекин қиздирилганда оксидланиш муҳитига қараб аста-секин турли аминокислоталаргача оксидланади. У иккиламчи алифатик аминлардек нитрозамин, N-алкил ва N-ацилли ҳосилалар беради.

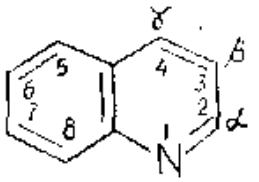
Пиперидин ҳалқаси қатор алкалоидлар, масалан пиперин ва коннин алкалоидлари, шунингдек синтетик препаратлар (промедол) молекуласида сақланади.

**Промедол** ёки 1, 2, 5-триметил-4-фенил-4-пропионилоксипиперидин гидрохлорид — пиперидин ҳосиласидир:



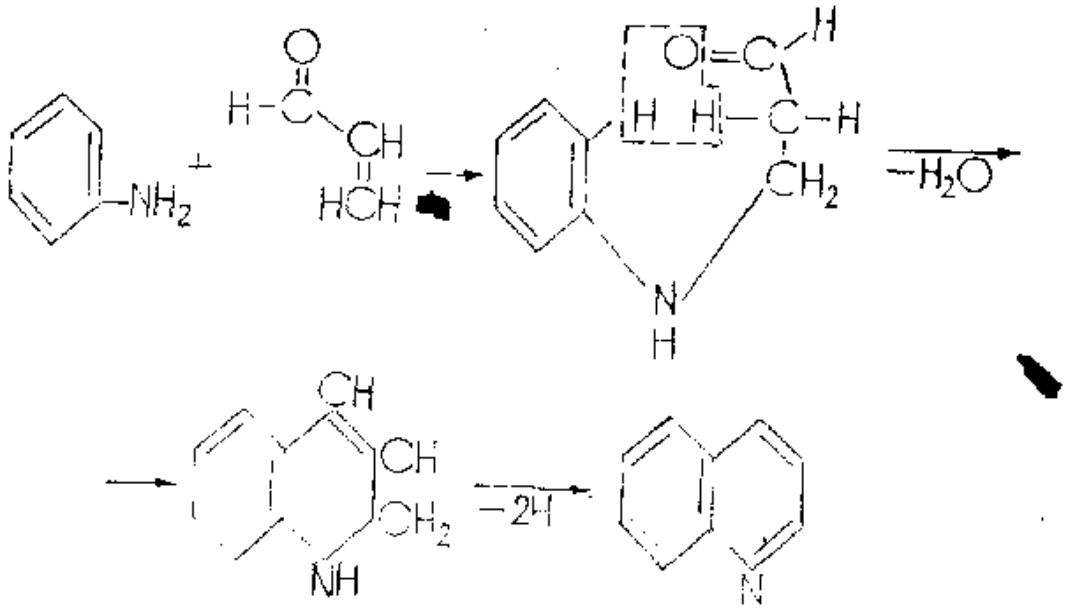
*Медицинада оғриқ қолдирувчи ва уйқу келтирувчи восита сифатида* ишлатилади.

**Хинолин.** Хинолинни пиридин ва бензол ҳалқаларининг конденсирланиш маҳсулоти ёки нафталин молекуласидаги α-ҳолатда жойлашган битта CH группанинг уч валентли азот атомига алмашинишидан ҳосил бўлган бирикма деб қараш мумкин. Хинолин ҳосилаларини аташ учун унинг формуласидаги атомлар қуйидагича номерланади:



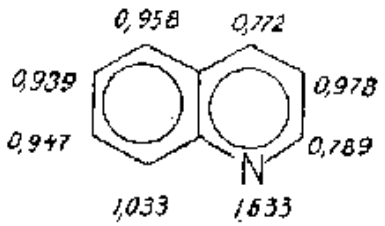
Хинолин тошкўмир қатронида ва суяк мойида сақланади ва улардан синчиклаб фракциялаш орқали олинади. Синтетик хинолин эса Скраул усули ёрдамида олинади. Хинолин бу усул билан синтезланганда дастлабки моддалар сифатида глицерин, анилин, концентрланган сульфат кислота ва нитробензоллар олинади.

*Дастлабки моддалар қиздирилганда сульфат кислота глицеридан* сувни тортиб олиб, уни акролеинга айлантиради. Ҳосил бўлган акролеин анилин билан конденсирланиб акролеинанилинга, кейин эса дигидрохинолинга ўтади. Пировардида реакцион аралашмадаги *оксидловчи восита — нитробензол дигидрохинолиндан* иккита водород атомини тортиб олиши натижасида хинолин ҳосил бўлади:



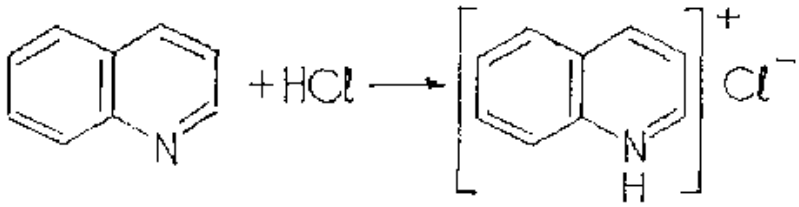
Хинолин — 238°С да қайнайдиган, ўзига хос ҳидли рангсиз мойсимон суюқлик, сувда кам эрийди.

Хинолин молекуласида электрон зичлик қуйидагича тақсимланган:



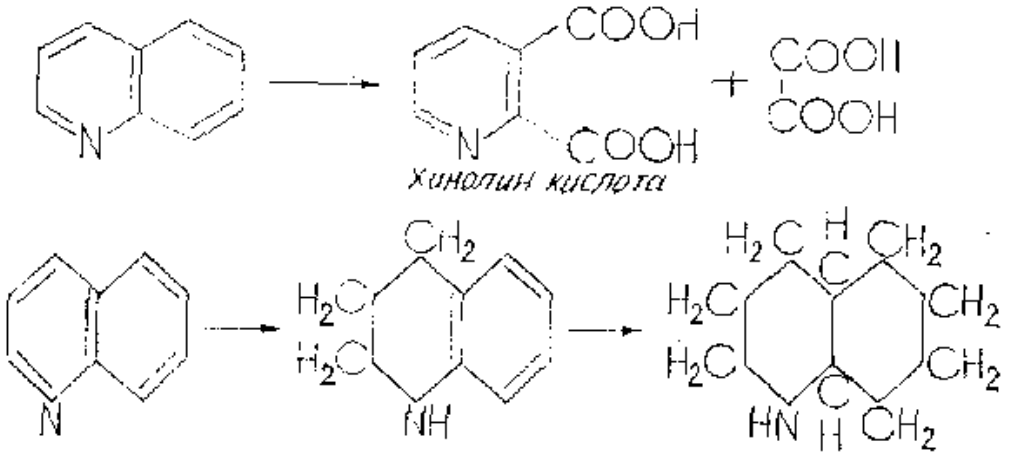
Бензол ядросида электрон зичлиги пиридин ядросидагига нисбатан юқори, шунга кўра электрофил реагентларнинг ҳужуми, биринчи навбатда, молекуланинг бензол қисмига, нуклеофил зарраларнинг ҳужуми эса пиридин қисмига қаратилади. Нуклеофил ўрин олиш реакцияларида пиридин ҳалқасининг α-ҳолати энг актив ҳисобланади.

Хинолин асосли хоссага эга, бироқ унинг бу хоссаси пиридиникидан ҳам кучсиз ифодаланган ($K=6{,}3\cdot10^{-10}$). Шунга қарамай у кучли кислоталар билан тузлар ҳосил қилади, масалан:



Хинолин гомологлари оксидланганда одатда фақат ёнаки занжирлар оксидланади, *хинолин ҳалқаси эса пиридин ҳалқаси каби* маълум даражада оксидловчилар таъсирига чидамли. Шиддатлироқ оксидланганда эса икки асосли хинолин кислота ҳосил бўлади.

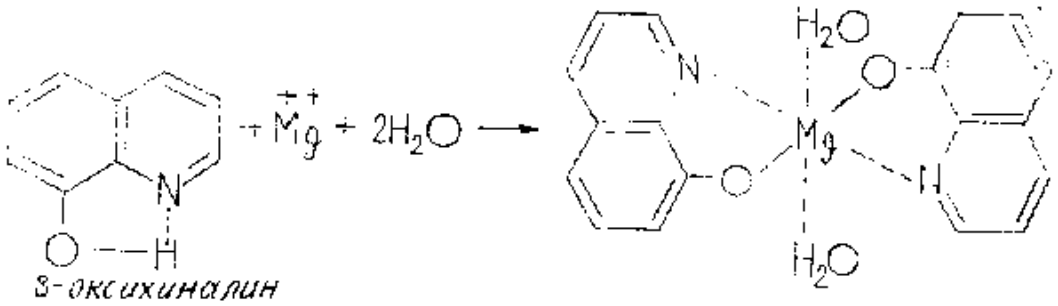
Хинолин қайтарилганда водород атомлари биринчи навбатда пиридин ҳалқасига бирикиб, ди-, сўнгра эса тетрагидрохинолин ҳосил бўлади. Кучли қайтарувчилар, масалан HJ таъсир эттирилганда бензол ҳалқаси ҳам гидрогенланади ва декагидрохинолин ҳосил бўлади. Декагидрохинолин кучли асосли хоссага эга.




Тетрагидрохинолин 248°C да қайнайдиган кучли иккиламчи асос бўлиб, кўп хоссаларига кўра пиперидинга ўхшайди, Декагидрохинолин эса хоссалари билан иккиламчи алифатик аминларга ўхшаш.

Хинолин пиридин каби қийинчилик билан сульфоланади ва нитроланади. Электрофил ўринбосарлар асосан бензол ҳалқасидаги 5, 8- ҳолатларга ўтиради.

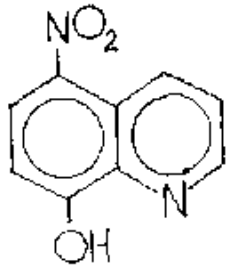
**8-оксихинолин (оксин).** Оксин 8-хинолинсульфокислотани ишқор билан қотиштириб олинади. Оксин молекуласида гидроксил группа билан азот атомининг умумлашмаган электронлар жуфти орасида водород боғланиш вужудга келади. У баъзи бир метал (Mg, Co) ионлари билан ички комплекс тузлар (хелатлар) ҳосил қилади, масалан:



8-оксихиналин

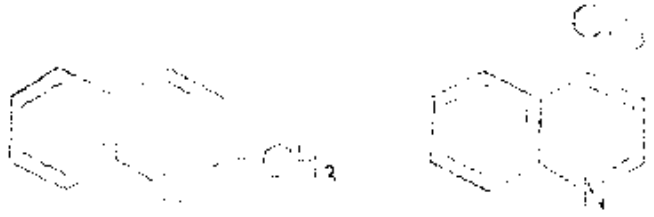
Шу хоссаси туфайли оксин аналитик химияда, шунингдек медицинада ички касалликларини даволашда кенг миқёсда қўлланилади. Оксин ёрдамида мис, рух, кадмий ва бошқа металларни кам эрийдиган чўкмага ўтказиб миқдорий аниқлаш ва сифат анализи қилиш мумкин. Оксининг медицинада қўлланиши унинг бактерияларнинг яшаши учун зарур бўлган кобальт ионларини бириктириб олишига асосланган.

**5-нитро-8-оксихинолин** медицинада нитроксолин ёки 5-НОК номи билан пиелонефрит, цистит, уретрит, простатит ва бошқа касалликларни даволашда ишлатилади.



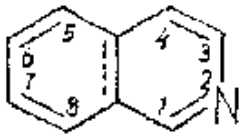

У сариқ-яшил рангли кристалл модда бўлиб, сувда эримайди.

Хинолин гомологларидан фақат α- ва γ-ҳолатда метилланган ҳосилаларни кўриб чиқамиз. α-Метилхинолин хинальдин, γ-метилхинолин эса лепидин деб аталади:



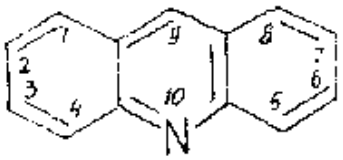
Хинальдин ва лепидинлар тошкўмир қатронида хинолин билан бирга сақланади.

**Изохинолин.** Изохинолин молекуласида пиридин ҳалқа α-, β-ҳолати билан эмас, балки β-, γ- ҳолати билан бензолга бирикқан:



Изохинолин хинолин билан бирга тошкўмир смоласида оз миқдорда учрайди. Изохинолин бензальдегид ҳидига ўхшаш ҳиди бор қаттиқ модда (24°С да суюқланади). Изохинолин хинолинга қараганда анча кучли асос. У кислоталар билан реакцияга киришиб тузлар ҳосил қилади. Қатор алкалоидлар, масалан, папаверин, гидрастин ва бошқалар молекуласида изохинолин ҳалқаси мавжуддир.

**Акридинни** — ўрта ҳалқасидаги CH группаси уч валентли азотга алмашинган антрацен ёки хинолин ва бензол ҳалқаларининг конденсирланишидан ҳосил бўлган маҳсулот деб қараш мумкин:

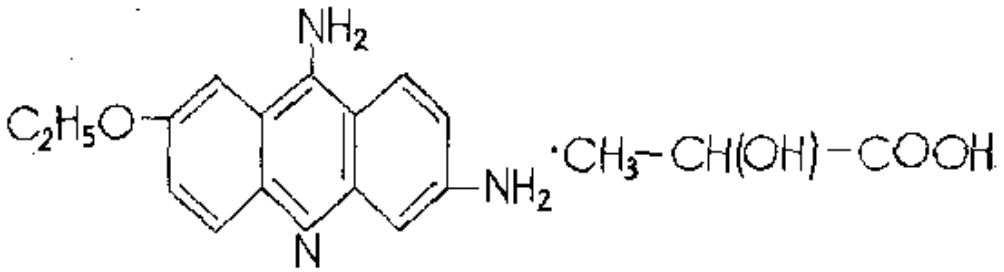


Акридин тошкўмир қатронида сақланади. Уни ҳам қатрондан ажратиб олинади, ҳам синтетик йўл билан ҳосил қилинади. Акридин — рангсиз кристалл модда, 107°С да суюқланади, кучсиз асосли хоссага эга. Унинг асосли хоссаси пиридин ва хинолинникидан ҳам кучсиз. Шунга қарамай у кучли кислоталар билан тузлар ҳосил қилади. Акридин тузлари сариқ рангга бўялган бўлади.

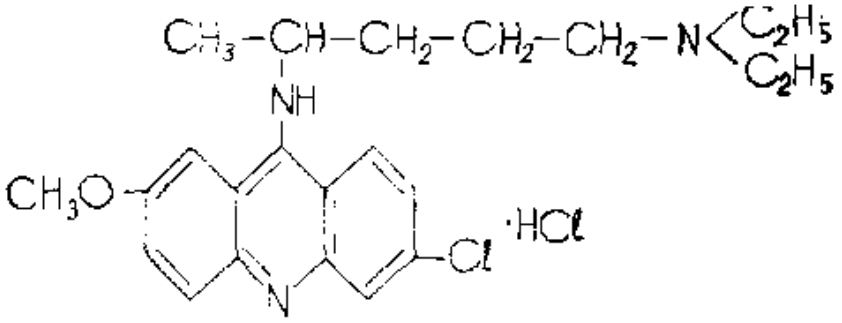
Акридиннинг кўпгина ҳосилалари бўёқ моддалар бўлиб, уларнинг баъзи бирлари, масалан, этакридин ва акрихин, дори моддалар сифатида қўлланилади.

**Этакридин** (риванол). Этакридин химиявий тузилиши жиҳатдан 2- этокси- 6, 9- диаминоакридиндир. У СССР да сут кислота билан ҳосил қилган туз ҳолида ишлаб чиқарилади.

Этакридин — сариқ кристалл модда, сувда яхши эрийди. Медицинада йирингли яралар, амёбали ичбуруғ, ангина ва бошқа касалликларни даволашда кучли бактерицид восита сифатида ишлатилади:



**Акрихин** химиявий тузилиши жиҳатдан 2- метокси- 6- хлор-9- диэтиламиноизоамиламиноакридиндир.

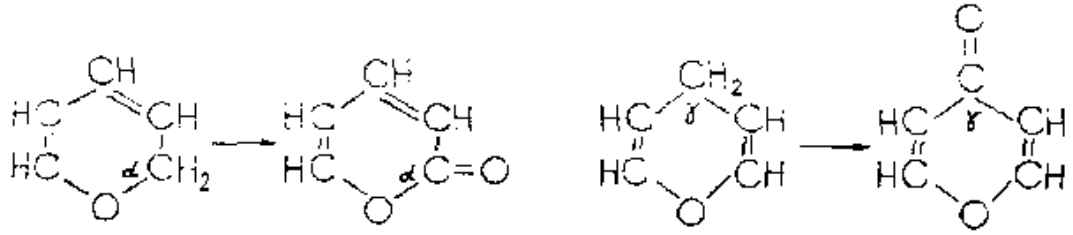


*Акрихин*

Акрихин — аччиқ таъмли сариқ порошок, сувда ўртамиёна эрийди. Медицинада *акрихин дигидрохлорид тузи ҳолида безгакни даволашда қўлланилади:* одатда хининни қабул қилиш мумкин бўлмаган ҳолларда акрихин тавсия этилади.

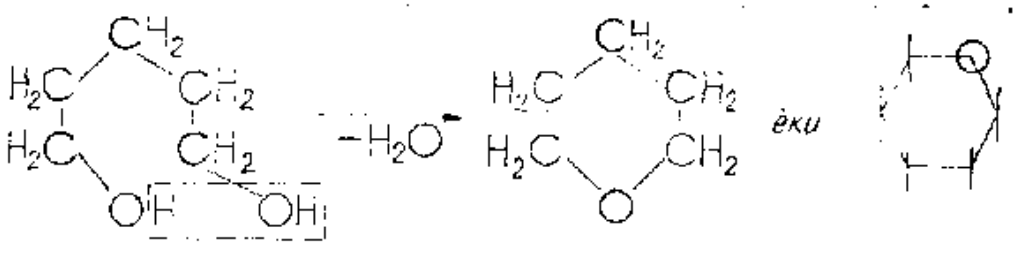
## ОЛТИ АЪЗОЛИ КИСЛОРОД АТОМЛИ ГЕТЕРОЦИКЛИК БИРИКМАЛАР

**Пиран группаси.** Битта кислород сақлаган олти аъзоли гетероциклардан энг муҳимлари α- ва γ- пираплардир.



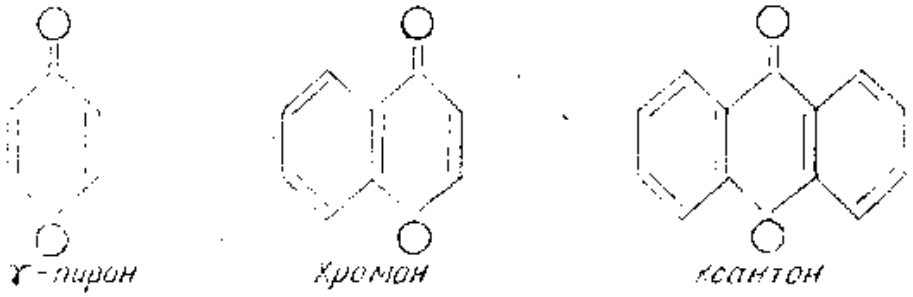
*α- пиран* *α- пирон* *γ- пиран* *γ- пирон*

α- пиранда метилен группа гетероатомга нисбатан α- ҳолатда бўлса, γ- пиранда — γ- ҳолатда бўлади. α- Пирандан кетон — **α- пирон, γ-** пирандан эса γ- пирон ҳосил қилинади. α- ва γ- пиранлар ҳозиргача соф ҳолда олинмаган. Лекин уларнинг ҳосилалари табиатда кенг тарқалган. Масалан, моносахаридларнинг олти аъзоли циклик шакллари — пиранозалар — пиран ҳосиласига, аниқроғи — тетрагидропиран ҳосиласига киради. Тетрагидропиранни 1, 5- пентандиолдан концентрланган сульфат кислота ёрдамида сувни тортиб олиш билан ҳосил қилиш мумкин:

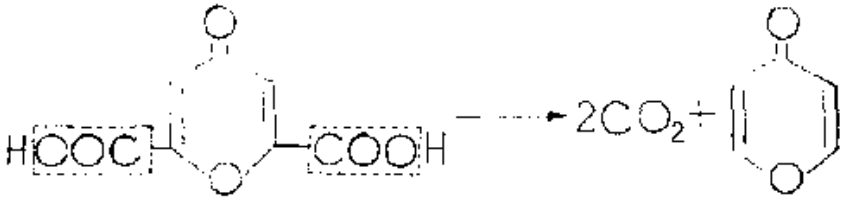


*1,5- пентандиол* *Тетрагидропиран*

Бу бўлимда асосан γ-пирон ҳосилалари баён этилади. γ-пирон ҳосилалари ҳамда γ-пироннинг бир ёки икки бензол ҳалқаси билан конденсирланган мураккаб системалари табиатда кенг тарқалган. Ана шундай системаларга **хромон** (бензо-γ-пирон) ва **ксантон** (дибензо-γ-пирон) киради:

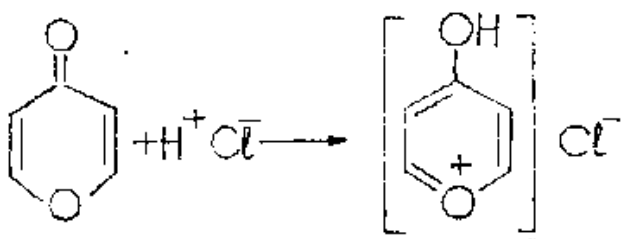



γ-Пиронни хелидон ёки 2, 6-γ-пирондикарбон кислотани декарбоксиллаб олиш мумкин:




γ-Пирон 32°С да суюқланадиган, сувда яхши эрийдиган қаттиқ модда. Ароматик характерга эга; 3, 5-ҳолатлардаги водород атомлари бромга ўрин алмашиниши мумкин. γ-Пирон ишқорлар таъсирига турғун эмас, ишқорлар γ-пирон ҳалқасини кислород кўприги ёнидан парчалайди.

Энг қизиғи γ-пироннинг кучли кислоталар билан оксоний тузлари типида тузилган тузсимон бирикмалар ҳосил қилиш қобилиятидир. Бундай бирикмалар **пироксоний** тузлари ёки **пирилий** тузлари деб аталади. Пироксоний тузларида кислород атоми углерод атомлари билан учта ковалент боғ орқали боғланган бўлади. Мусбат зарядланган пироксоний иони билан кислота аниони ўртасидаги боғ ионли боғдир:

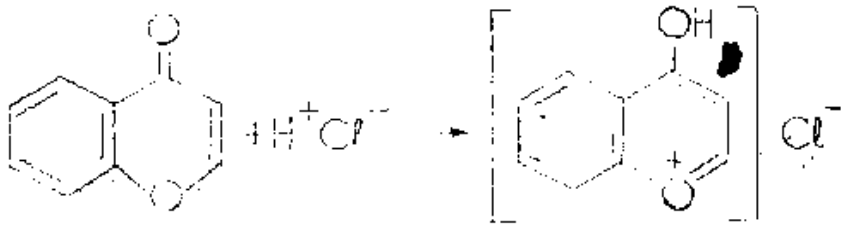



*Пироксоний ёки пирилий тузи*

Пироксоний тузлари ҳосил бўлишида кислоталар таъсирида γ-пирондаги эфир кислородининг эркин электрон жуфтларидан

биттаси ҳалқага тортилади. Натижада, молекула ароматик бўлиб қолади. Бу эса, чамаси, γ-пироннинг кислоталар таъсирига турғунлигини тушунтириб беради.

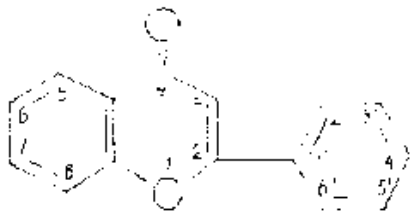
**Хромон** 59°С да суюқланадиган, синтетик усул билан олинадиган қаттиқ кристалл модда. *Хоссалари жиҳатдан γ-пиронга* ўхшаш, γ-пирон каби хромон кучли кислоталар билан оксоний тузлари типидаги тузсимон бирикмалар ҳосил қилади:



Олинган бирикмалар бензопироксоний тузлари ёки бензопирилий тузлари деб аталади.

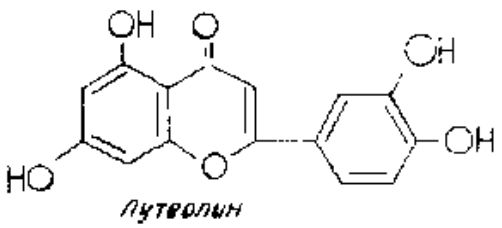
Бензо-γ-пирон ҳалқаси Е витамини (токоферол) молекуласининг асосида, ўсимликларнинг гули ва бошқа органларида сақланадиган қатор табиий пигментлар — ф л а в о н л а р ва уларга яқин моддалар молекулаларининг асосида ётади.

**Флавонлар** — кўп сонли сариқ ва сариқ-қўнғир тусдаги бўёқ моддалар бўлиб, улар молекулаларида флавон ёки 2-фенилбензопирон ҳалқаси сақланади:

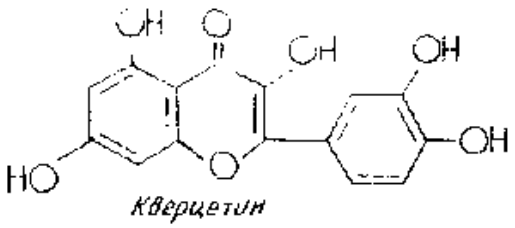


Флавон — 99—100°С да суюқланадиган кристалл модда, сувда деярли эримайди. Кўп ўсимликларнинг гули, пўстлоғи ва ёғочи таркибида учрайдиган сариқ ҳамда қўнғир-сариқ бўёқ моддалар флавоннинг оксиҳосилаларидир.

Флавоннинг оксиҳосилаларига **лутеолин** ёки тетраоксифлавон ҳамда **кверцетин** ёки пентаоксифлавон киради.



*Лутеолин*

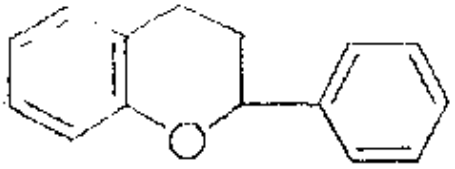


*Кверцетин*

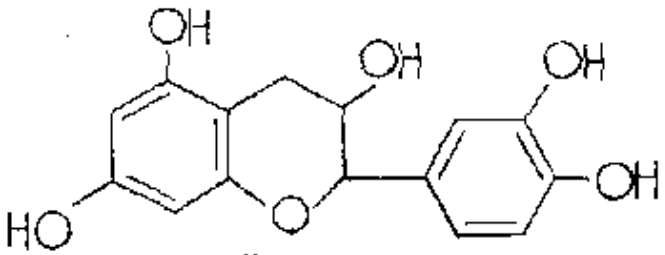
Кверцетин тол ҳамда дуб дарахтининг пўстлоғида учрайди. Бу дарахтларнинг пўстлоғидан шойи ва жунни бўяшда фойдала-

нилади. Кверцетин табиатда учрайдиган гликозид рутин таркибига киради. Рутин жуда қимматбаҳо медицина воситаси бўлиб, у гипертония касаллигини даволашда ишлатилади. Рутин Р группаси витаминларига кириб, капиллярларнинг деворчаларини мустаҳкамлайди.

**Катехинлар** — қатор ўсимликларда учрайдиган ва ошлаш хоссасига эга бўлган моддалардир. Улар химиявий жиҳатдан флаван ҳосилаларидир. Флаван флавондан кетон группанинг ҳамда 2- ва 3-углерод атомлари орасида қўш боғнинг йўқлиги билан фарқланади:



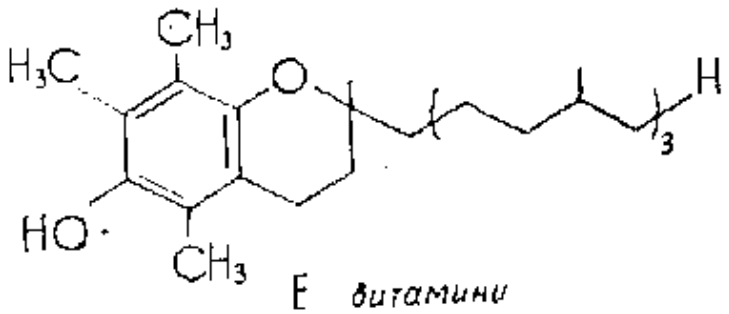
*Флаван*




*Катехин*

Катехин ёки пентаоксифлаван катехинларнинг вакили бўлиб, тузилиши жиҳатдан кверцетинга яқин моддадир. Катехин буриштириш хоссасига эга бўлган қатор ўсимликларда учрайди.

**Токоферолллар,** яъни Е группа витаминлари, ўсимликлар мойида сақланади. Бу группа моддалардан энг муҳими Е витаминидир. Е витамини яна α-токоферол деб ҳам аталади. У химиявий тузилиши жиҳатдан ҳам флаван ҳосиласи, ҳам икки атомли фенол — гидрохинонинг ҳосиласи деб қаралиши мумкин. Е витамини молекуласида изопреноидли ён занжир бир вақтнинг ўзида ҳам гидрохинон гидроксилларидан бирининг кислороди ҳамда бензол ҳалқасидаги қўшни углерод атоми билан боғланган.



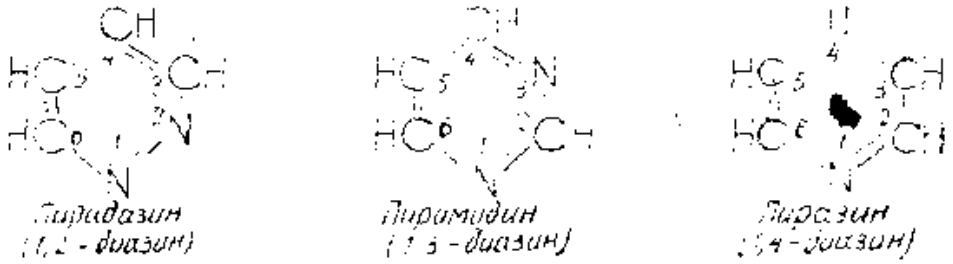

Е витамини

Бензол ҳалқасининг қолган водород атомлари метил группаларга алмашинган. β-, γ- ёки *δ-токоферолларда бу метил группалар* қисман ёки умуман бўлмайди. Чамаси, токоферолллар организмда оксидланишга қарши функцияни бажаради.

# ОЛТИ ВА ЕТТИ АЪЗОЛИ ИККИ ГЕТЕРОАТОМЛИ ГЕТЕРОЦИКЛЛАР

## ОЛТИ АЪЗОЛИ ИККИТА АЗОТ АТОМИ САҚЛАГАН ГЕТЕРОЦИКЛЛАР

Олти аъзоли иккита азот атоми сақлаган гетероциклар диазинлар деб аталади. Диазинларда гетероатомлар қўшни ҳолатда жойлашиши ёки бир ёхуд икки CH группалар билан ажралиб туриши мумкин. Бундай изомер модлалар *пиридазин*, *пиримидин* ва *пиразин деб юритилади*:



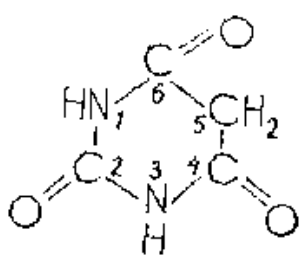

*Кўпинча бу моддалар ҳаётий процессларда муҳим аҳамиятга эга бўлган химиявий бирикмалар таркибига киради.* Бу бирикмалардан пиримидин, пиразин ва уларнинг ҳосилалари энг кўп аҳамиятга эга.

**Пиримидин ва унинг ҳосилалари.** Пиримидин — кристалл модда бўлиб, *кучсиз асосли хоссага эга*. Уни барбитур кислотадан олиш мумкин. Пиримидин витаминлар, нуклеин кислоталар, синтетик доривор моддалар таркибига киради. Пиримидин химиявий хоссаларига кўра пиридинга ўхшайди, лекин электрофил ўрин олиш реакцияларига пиридиндан қийин киришади. Пиримидиннинг 2-, 4- ва 6- ҳолатларида электрон зичлиги анча кам, 5- ҳолатда эса кўлроқ. Шунинг учун ҳам нуклеофил реагентларнинг ҳужуми 2-, 4- ва 6-углерод атомларига, электрофил реагентлар ҳужуми 5-углерод атомига қаратилади:

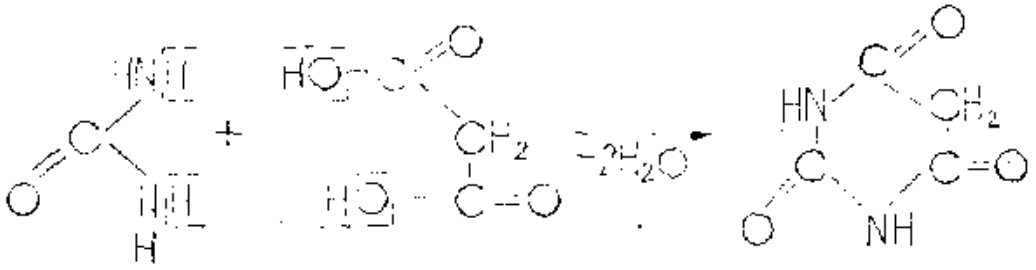


Пиримидин ҳосилаларидан биринчи навбатда барбитур кислота билан танишиб чиқамиз.

**Барбитур кислота ва барбитуратлар.** Барбитур кислота химиявий тузилиши жиҳатдан 2, 4, 6- триоксипиримидиндир:



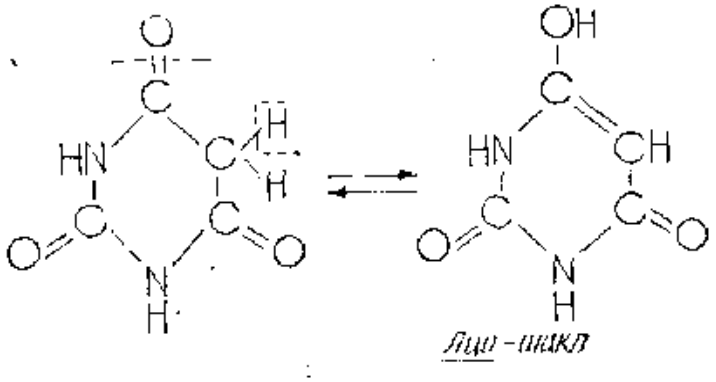
Барбитур кислотани яна мочевина ва икки асосли малон кислота қолдиқларидан ташкил топган циклик уреид деб қараш мумкин:



*Мочевина* *Малон кислота* *Барбитур кислота*

Шу туфайли барбитур кислотани яна м а л о н и л м о ч е в и н а деб ҳам аталади. Барбитур кислота келтирилган схемада кўрсатилганидек *мочевина ва малон эфирдан синтезлаш мумкин.*

Барбитур кислота — кристалл модда бўлиб, қиздирилганда парчаланади. Совуқ сувда ёмон, иссиқ сувда эса осон эрийди. Эритмада барбитур кислота ўзининг таутомер кислотали шаклига ўтиб туради, бу таутомер кислотали шаклни **аци-** шакл деб аталади:

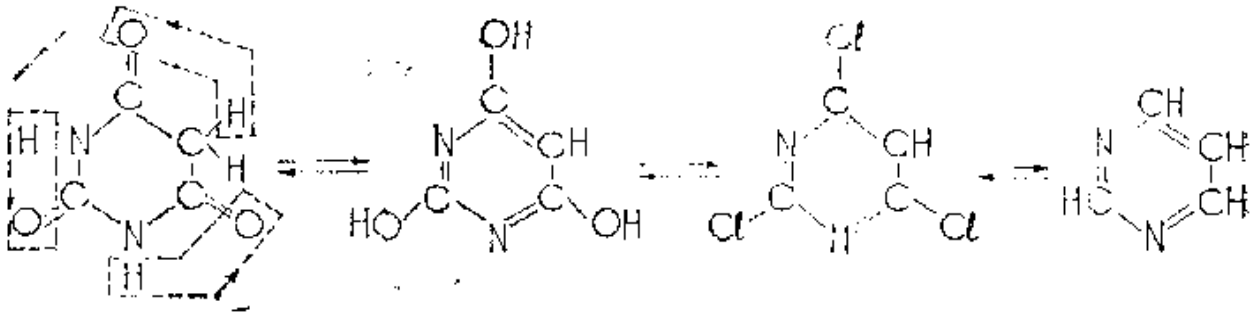


*Аци-шакл*

Шунинг учун ҳам барбитур кислота кислотали хоссага эга. **Аци-** шаклда фенол группасига маълум даражада ўхшаш гидроксил группа бўлиб, унинг водороди ион тарзида ажралиб чиқади **ва** барбитур кислотанинг кислотали хоссасини белгилайди. Барбитур кислотанинг кислотали даражаси анча катта, у сирка кислотадан 5—6 баравар кучли.

Барбитур кислотадаги метилен $CH_2$ группанинг водород атомлари жуда ҳаракатчан ва осон алмашинади. Масалан, бромга, *нитрозогруппага ва бошқаларга алмашинади.*

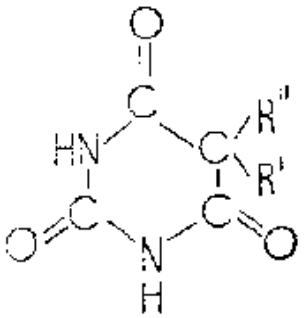
Маълум шароитда ҳар учала карбонил $>C=O$ группа енол *группага айланиши мумкин: буни фосфор оксихлорид таъсирида* барбитур кислотанинг учхлорпиримидинга айланиш реакцияси тасдиқлайди:



Учхлорпиримидин қайтарилганда галоген атомлари водород атомларига алмашинади ва пиримидин ҳосил бўлади.

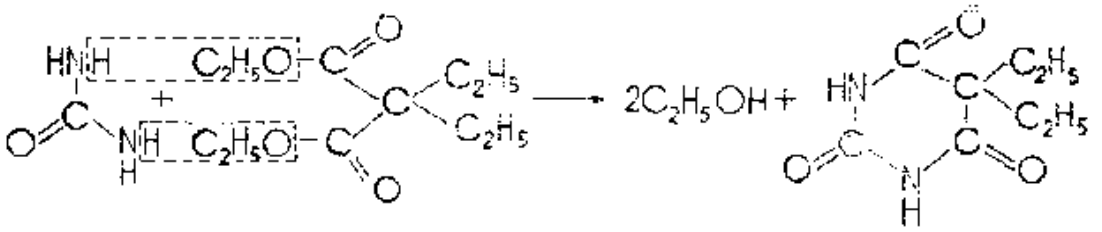
Шундай қилиб, барбитур кислотадан учхлорпиримидин орқали пиримидин олиш мумкин.

Медицинада барбитур кислота молекуласидаги пиримидин ҳалқасининг 5-чи углеродидаги водородларнинг радикалларга алмашинишидан олинган ҳосилалар катта аҳамиятга эга. Бундай унумлар **барбитуратлар** деб юритилади ва улар, асосан, уйқу келтирувчи моддалар сифатида қўлланилади.

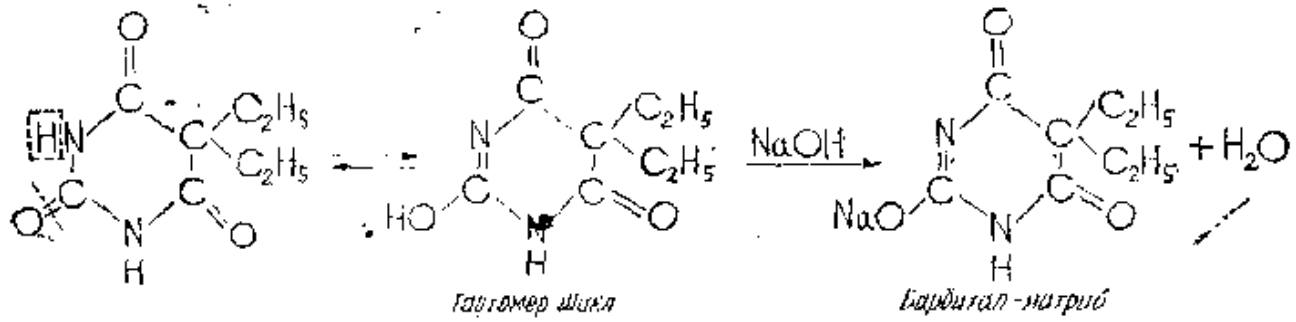


Қуйида биз уларнинг баъзи бирлари билан танишиб чиқамиз.

**Барбитал** (веронал) химиявий тузилиши жиҳатидан диэтилбарбитур кислотадир. Уни мочевина билан диэтилмалон кислотанинг диэтил эфирини конденсатлаб олинади:

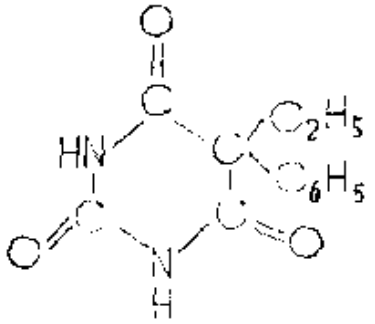


Барбитал барбитур кислотага нисбатан анчагина кам даражада бўлса ҳам енолланишга мойил. Шу туфайли барбитал жуда кучсиз ифодаланган кислотали хоссага эга ва осон гидролизланадиган туз ҳосил қилади. Барбиталнинг натрийли тузи медицинада барбитал-натрий ёки мединал номи билан ишлатилади:



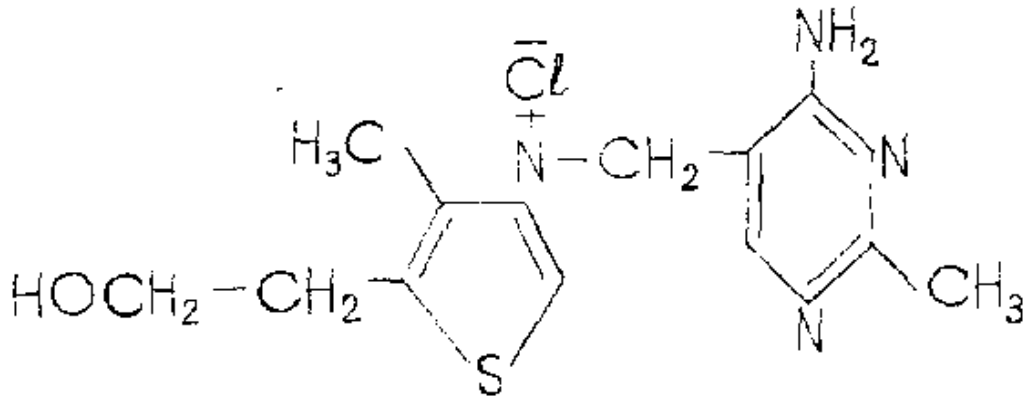

Барбитал сувда ёмон эриса, мединал жуда осон эрийди. Барбитал ва мединал медицинада уйқу келтирувчи восита сифатида қўлланади.

**Фенобарбитал** (люминал) химиявий тузилиши жиҳатдан 5-этил-5- фенилбарбитур кислотадир:



Фенобарбитал — аччиқ таъмли, ҳидсиз оқ кристалл модда, сувда жуда кам эрийди, спиртда ва ишқорлар эритмасида осон эрийди. У медицинада тинчлантирувчи, уйқу келтирувчи ва талвасага қарши восита сифатида ишлатилади.

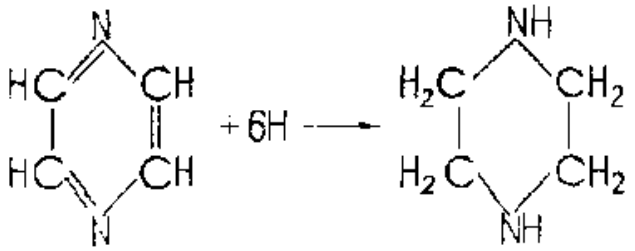
**Тиамин хлорид** ($B_1$ витамини). Тиамин хлорид молекуласида метилен группа орқали боғланган пиримидин ва тиазол ҳалқаларини сақлайди.



Пиримидин ҳалқада метил ва аминогруппалар, тиазол ҳалқасида эса метил ва оксиэтилгруппалар жойлашган. Тиазол ҳалқадаги азот атоми хлор ионн билан электровалент боғланиш билан бириккан.

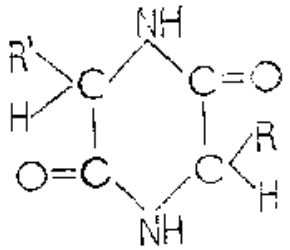
$B_1$ витамини гуруч донининг пўстида, буғдой кепагида, ниҳолида кўп миқдорда сақланади. $B_1$ витамини овқатда етишмаганда инсонда бери-бери деб аталадиган касаллик пайдо бўлади. Медицинада тиамин хлорид $B_1$ витамини авитаминозида, радикулит, неврит касалликларини даволашда қўлланилади.

**Пиразин.** Пиразин 52°С да суюқланадиган кристалл модда, ёқимли ҳидга эга, сувда осон эрийди. Кучсиз ифодаланган асосли хоссага эга. Қайтарилганда олти атом водородни бириктиради ва гексагидропиразин — п и п е р а з и н г а айланади:



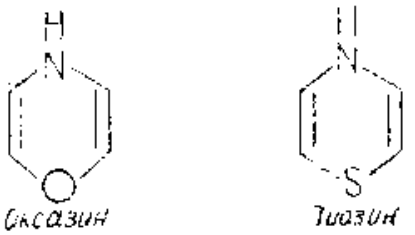

*Пиразин* *Пиперазин*

**Пиперазин.** Пиперазин 104°С да суюқланадиган кристалл модда, сувда осон эрийди, кучли асос хоссасига эга. Пиперазин ҳосилаларидан диалкилдикетопиперазинлар катта аҳамиятга эга:



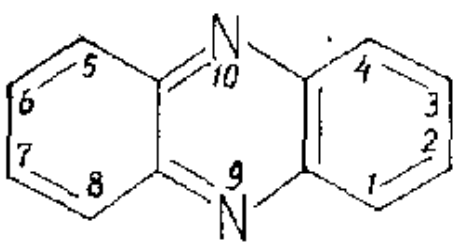

Диалкилдикетопиперазинлар $\alpha$-аминокислоталарнинг тўлиқ ангидридларидир.

Олти аъзоли икки гетероатомли гетероцикллардан яна азот ва кислород ҳамда азот ва олтингугурт сақлаган гетероциклларини кўриб чиқамиз. Улар мос равишда о к с а з и н ва т и а з и н деб аталади:

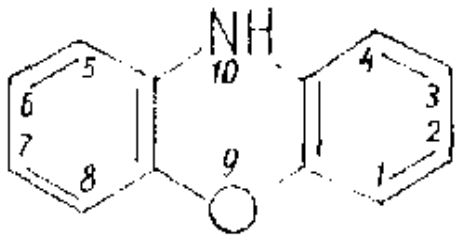



*Оксазин* *Тиазин*

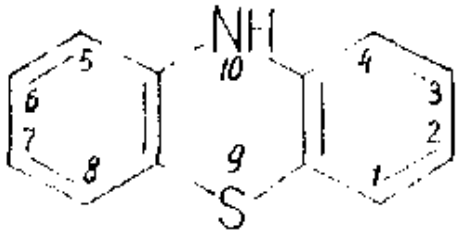
Пиразин, оксазин ва тиазиннинг иккита бензол ҳалқаси билан конденсирланишидан ф е н а з и н, ф е н о к с а з и н ва ф е н т и а з и н ҳалқалари ҳосил бўлади:



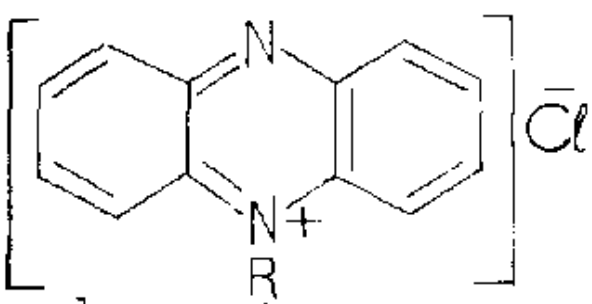
*Феназин*



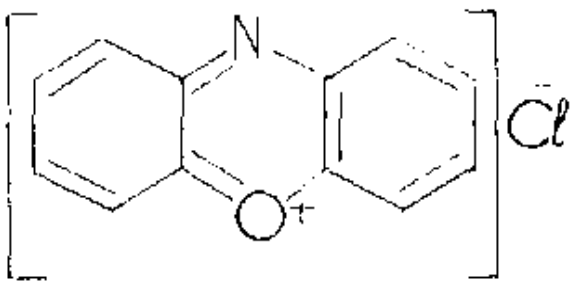
*Феноксазин*



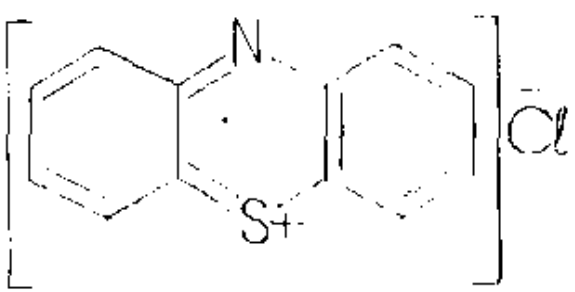
*Фентиазин*



*Феназоний тузи*



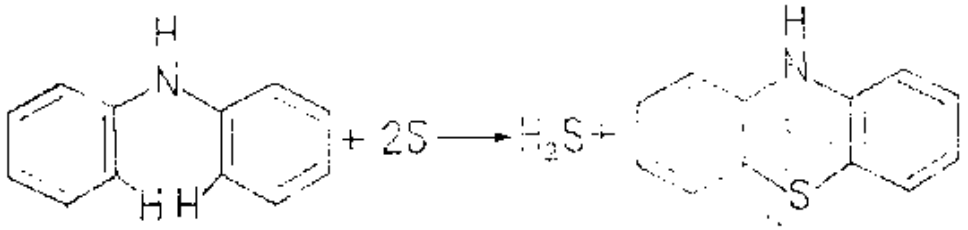
*Феназоксоний тузи*



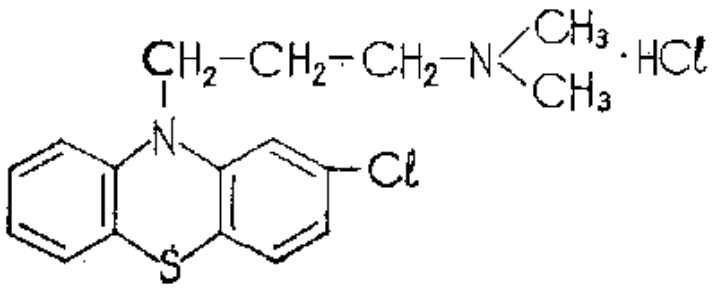
*Феназтионий тузи*

Феназин, феноксазин ва фентиазин сариқ рангга бўялган моддалардир. Улар молекуласига ауксохром группалар киритилса бўёқ моддалар ҳосил бўлади. Агар феназин ҳосилалари — феназоний тузларига, феноксазин ҳосилалари — феназоксоний тузларига, фентиазин ҳосилалари — феназтионий тузларига ўтказилса жуда ҳам қимматбаҳо бўёқлар ҳосил бўлади. Ҳар учала бирикмада туз 9-ҳолатдаги гетероатомнинг умумлашмаган эркин электронлар жуфти ҳисобига ҳосил бўлади.

**Фентиазин.** Фентиазин дифениламин билан олтингугуртни қиздириш билан олинади:

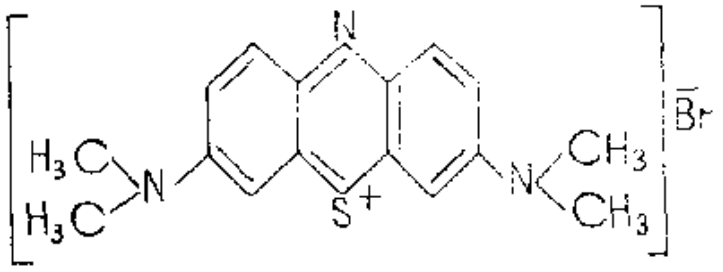


Руҳий касалликларни даволашда қўлланадиган кўпчилик воситалар, шунингдек қимматбаҳо фармацевтик препарат бўлган метилен кўки фентиазин ҳосилаларидир. Фентиазин молекуласидаги NH группа водородини алкил ва арилларга алмаштириш мумкин. Баъзи бир N-алкил алмашинган ҳосилалар фармацевтик препарат сифатида қўлланади. Масалан, аминазин — 3-хлор-10-диметиламинопропилфентиазин гидрохлорид шулар жумласидандир:

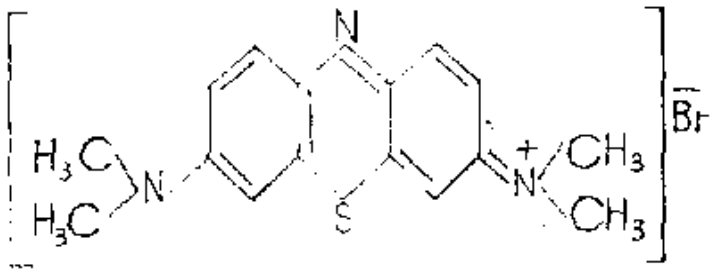


У руҳий касалликларни даволашда ишлатилади.

**Метилен кўки.** Метилен кўки химиявий тузилиши жиҳатдан бис-2, 7-диметиламинофентиазин бромиддир:



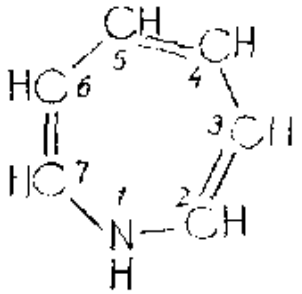
Бирикмада оралатма қўш боғлар мавжудлиги туфайли мусбат заряд фақатгина олтингугурт атомида локаллашмасдан, балки шароитга қараб у ёки бу азот атомида локалланиши ҳам мумкин. Масалан:



Метилен кўки медицинада безгакни даволашда, саноатда эса бўёқ сифатида ишлатилади.

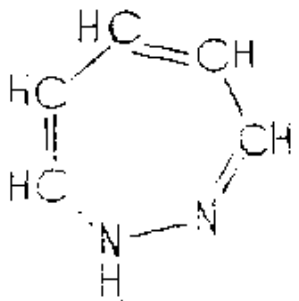
## ЕТТИ АЪЗОЛИ АЗОТ АТОМИ САҚЛАГАН ГЕТЕРОЦИКЛЛАР

Бу бирикмалар яқиндан бошлаб ўрганила бошланди. Уларнинг *баъзи бир ҳосилалари қимматбаҳо доривор моддалардир.* Етти аъзоли битта азот атоми сақлаган система азепин, унинг ҳосилалари эса азепинлар деб аталади:

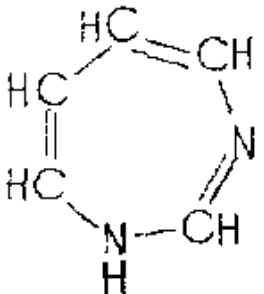


Азепин учун конъюгацияланган полиен боғларнинг мавжудлиги характерлидир.

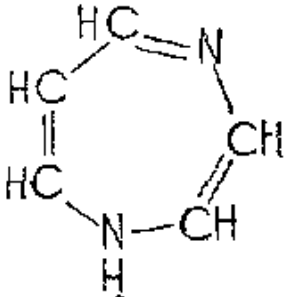
Етти аъзоли икки азот атоми сақлаган системалар диазепинлар деб аталади. Азот атомларининг ўзаро жойлашишига қараб, диазепинлар қуйидаги уч хил изомерлар кўринишида бўлади:



*1,2-диазепин*



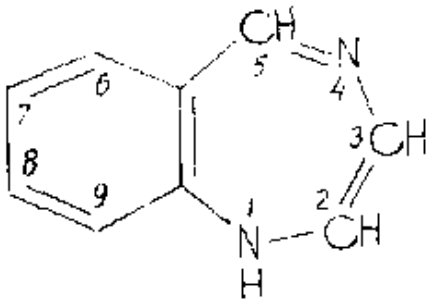
*1,3-диазепин*



*1,4-диазепин*

Диазепинлар иккиламчи- учламчи асослардир.

**Бензодиазепинлар** диазепинларнинг бензол ҳалқаси билан конденсирланишидан ҳосил бўлган системалардир. Улар ичида энг аҳамиятлиси 1, 4- бензодиазепиндир:

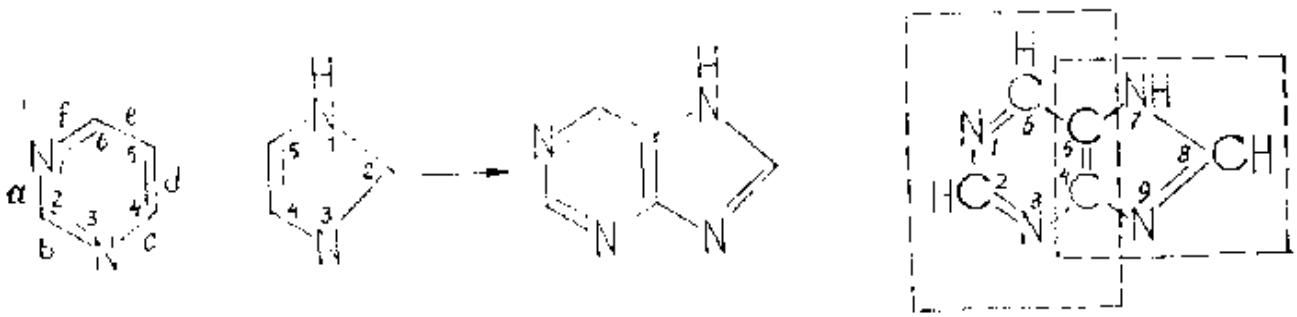


1, 4- бензодиазепин ҳосилалари ҳозирги вақтда медицинада транквилизаторлар — асабни тинчлантирадиган дорилар сифатида қўлланмоқда. Хлозепид, сибазон, феназепам, нозепам, лоразепам, мезапам шулар жумласидандир. Бу бирикмалар учун 5- ҳолатда фенил радикалининг, 7- ҳолатда эса галогеннинг мавжудлиги характерлидир.

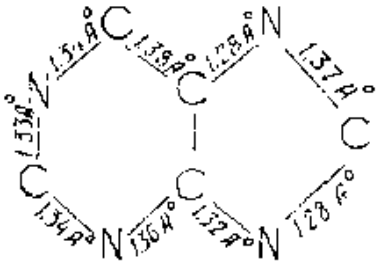
## ГЕТЕРОЦИКЛЛАРДАН ТАШКИЛ ТОПГАН КОНДЕНСАТЛАНГАН СИСТЕМАЛАР

Гетероцикллардан ташкил топган конденсатланган системалардан фақат энг кўп аҳамиятга эга бўлган пурин ва аллоксазин ҳосилаларини кўриб чиқамиз.

**Пурин ва унинг ҳосилалари.** Пурин пиримидин ва имидазолнинг конденсатланишидан ҳосил бўлган мураккаб гетероциклик системадир. Пуриннинг алмашинган ҳосилаларини номлашни қулайлаштириш учун унинг ҳалқасидаги атомлар номерланади. ИЮПАК қоидаларига мувофиқ пуринни имидазо- [4, 5-d] - пиримидин деб аташ лозим. d-Ҳарфи имидазол ҳалқаси пиримидиннинг d- тарафига бирикканлигини билдирса, 4 ва 5 сонлар имидазол 4- ва 5- атомлари билан бирикишини кўрсатади.



Ҳар хил физикавий усуллар билан олиб борилган тадқиқотлар пурин ҳалқасидаги богларнинг узунлигини аниқлашга имкон берди:

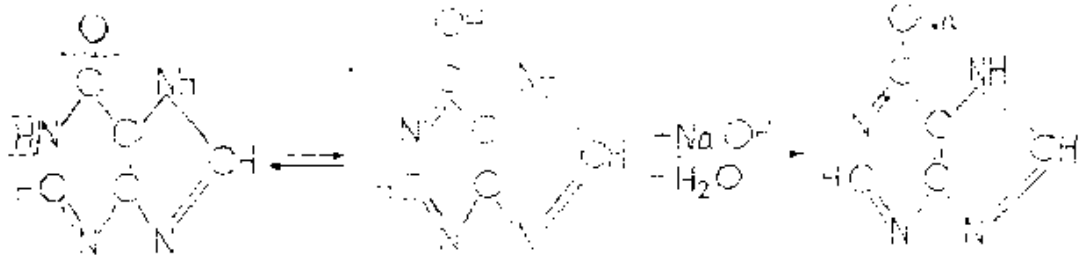


Молекуласидаги химиявий богларнинг узунлиги пуринда бошқа ароматик системалардаги сингари ҳақиқий оддий ва қўш боглар йўқлигини кўрсатади. Пуринда қўш богларнинг саккизта π-электронлари ва иккиламчи азот атомининг умумлашмаган электронлар жуфти ароматик децет ($4n+2$, $n=2$) ҳосил қилади. Углерод ва азот π-электронларининг бундай мезомер таъсирлашуви натижасида боғларнинг узунлиги ўзгаради.

Пурин табиатда учрамайди. У биринчи маротаба Э. Фишер томонидан *синтезланган. Пурин — 217°С да суюқланадиган кристалл модда*, сувда яхши эрийди, унинг сувли эритмаси нейтрал характерга эга, аммо пурин кислоталар билан ҳам, ишқорлар билан ҳам тузлар ҳосил қилади. Пурин оксидловчилар таъсирига чидамли.

Пурин ҳосилалари табиатда кенг тарқалган. Улар нуклеин кислоталар ва нуклеопротеидлар таркибига киради. Қуйида биз пурин ҳосилаларидан биринчи навбатда унинг оксиҳосилаларини: гипоксантин, ксантин ва сийдик кислотани кўриб чиқамиз.

**Гипоксантин** ёки **6-оксипурин.** У ўсимлик ва ҳайвонот дунёсида кенг тарқалган. Гипоксантин, шунингдек, нуклеин кислоталарнинг гидролизида ҳам ҳосил бўлади. Сувда кам эрийди, кучсиз ифодаланган кислотали хоссага эга, ишқорларда осон эриб кетади. Чамаси, ишқор билан гипоксантин енол гидроксили сақлаган таутомер шаклда реакцияга киришади:



Шунингдек, гипоксантин кучсиз ифодаланган асосли хоссага эга, чунки у минерал кислоталар билан тузлар ҳосил қилади.

Гипоксантининг $-N-C-$ группа тутган таутомер шакли

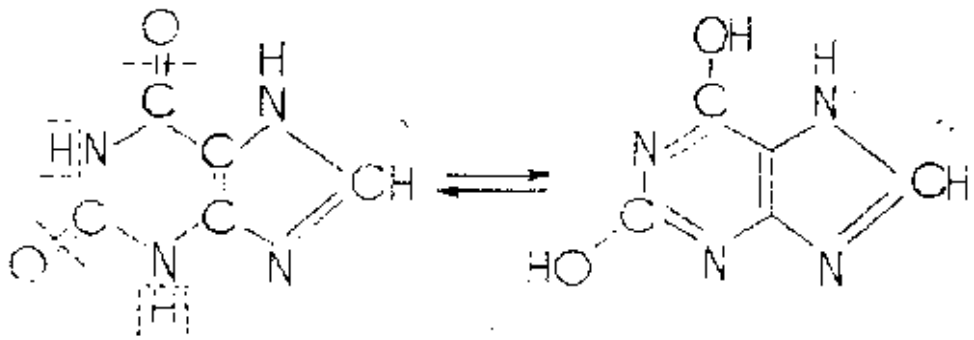
$$\begin{matrix} | & \| \\ H & O \end{matrix}$$

**лактам** шакл дейилади, чунки бундай группа лактамларда сақланади; гипоксантининг $-N=C-$ группа тутган бошқа таутомер

$$\begin{matrix} | \\ OH \end{matrix}$$

шакли лактим шакл дейилади. Демак, гипоксантин учун лактам-лактим таутомерия характерли экан. Лактам-лактим таутомерия бошқа пурин ҳосилалари учун ҳам характерлидир.

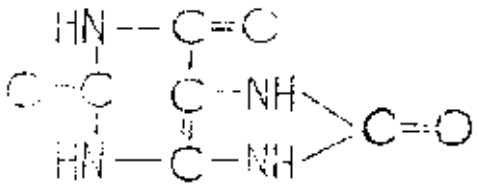
**Ксантин** ёки **2, 6-диоксипурин.** Ксантин ўсимликлар (чой) да ва ҳайвон организми (қон, жигар, сийдик) да учрайди. Ксантин — кристалл модда, сувда ёмон эрийди. Унинг ишқорда осон эриши ксантининг иккита таутомер шаклда — лактам ва лактим шаклларда бўлишини кўрсатади. *Лактим шаклдаги гидроксиллар,* фенол гидроксиллари каби, кислотали хоссага эга.



*Лактам шакл* *Лактим шакл*

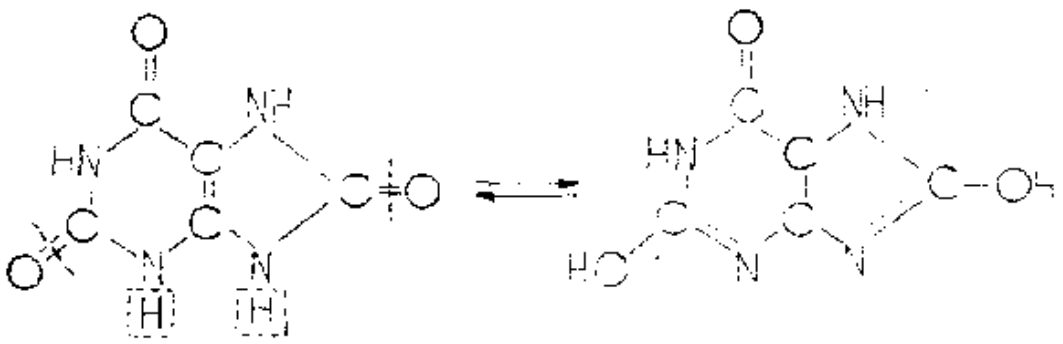
Кучсиз ифодаланган кислотали хосса билан бир қаторда ксантин кучсиз асосли хоссага ҳам эга, у кучли кислота HCl, $HNO_3$ лар билан туз ҳосил қилади.

**Сийдик кислота** ёки **2, 6, 8-триоксипурин.**



Сийдик кислота инсон ва ҳайвон организмида азот алмашинувининг охирги маҳсулоти бўлиб, инсон ва юқори ҳайвонлар пешоби орқали ташқарига чиқарилади. Сийдик кислота айниқса қуш ва судралиб юрувчилар чиқиндисида кўп миқдорда сақланади. Агар сийдик кислота инсон организмида йиғилиб қолса, киши подагра касаллиги билан оғрийди.

Сийдик кислота синтетик усул билан мочевинадан олинадиган кристалл модда, сувда жуда ёмон эрийди, спирт ва эфирда эримайди. У кучсиз ифодаланган кислотали хоссага эга. Сийдик кислота енолланиб, ўзининг таутомер шаклига ўтади. Сийдик кислота ишқорлар билан реакцияга киришганда таутомер шакл ҳисобига металлнинг бир эквиваленти билан нордон, икки эквиваленти билан эса ўрта тузлар ҳосил қилади. Бу одатдаги шароитда молекуладаги учта карбонил группадан фақат иккитасигина (2- ва 8- ҳолатлардагиси) енолланишини кўрсатади:

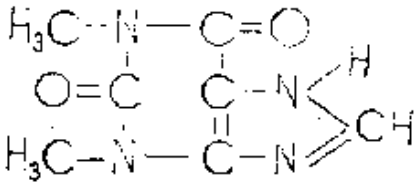


Сийдик кислота тузлари у р а т л а р деб аталади. Сийдик кислотанинг ишқорий металлар билан ҳосил қилган ўрта тузлари сувда яхши, нордон тузлари эса ёмон эрийди. Унинг литийли нордон тузи бундан мустасно бўлиб, сувда яхши эрийди ва шу туфайли *подагра касаллигида организмдан сийдик кислотани* чиқишини тезлатиш учун қўлланади.

Сийдик кислотанинг аммонийли нордон тузи, бошқа нордон тузлар каби, сувда ёмон эрийди. «Сийдик тоши» ва «сийдик қуми» кўпинча ана шу туздан иборат бўлади.

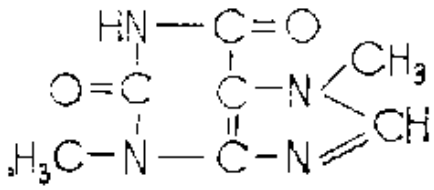
**Ксантин ҳосилалари.** Фармацияда метилланган ксантинлар — теофиллин, теобромин ва кофеин жуда катта аҳамиятга эга.

**Теофиллин** ёки 1, 3- диметилксантин.



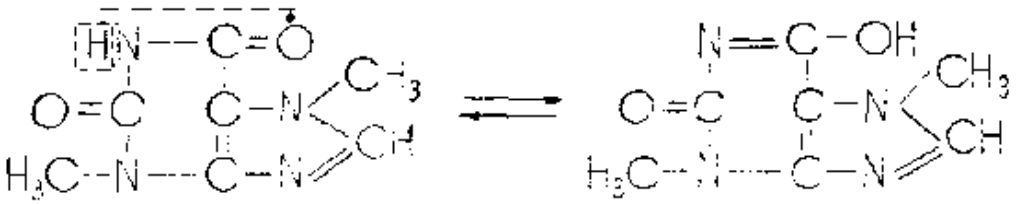
*Теофиллин чой баргларида бўлади. У совуқ сувда қийин, иссиқ* сувда эса осон эрийдиган кристалл модда. Кучли сийдик ҳайдаш хоссасига эга. 1- ва 3- азотдаги водород атомлари метилланган учун теофиллин енолланиш хоссасига эга эмас.

**Теобромин** ёки 3, 7- диметилксантин.



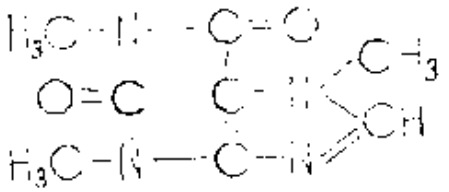
Теобромин биринчи марта А. А. Воскресенский томонидан топилган. У какао мевасида кўп миқдорда сақланади ва саноатда ундан ажратиб олинади. Теобромин бироз миқдорда чойда ҳам сақланади.

Теобромин учун лактам-лактим таутомерия характерлидир:



Теобромин — фақат иссиқ сувда эрийдиган қаттиқ модда. У кучли сийдик ҳайдовчи таъсирга эга, шунингдек марказий нерв системасини қўзғатувчи омил ҳисобланади. Теобромин сувда жуда кам эриши туфайли медицинада одатда унинг сувда яхши эрийдиган қўш тузлари ишлатилади. Улардан диуретин кенг миқёсда қўлланади. Диуретин теобромин билан салицил кислотанинг натрийли тузларининг аралашмасидан иборатдир.

**Кофеин** ёки 1, 3, 7- триметилксантин.



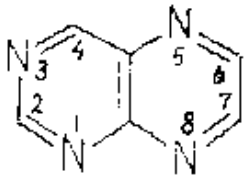
Кофеин кофеда ва, айниқса, чойда анчагина миқдорда сақланади. Уни саноатда чойнинг қолдиқ кукунидан олинади. Кофеин олишнинг синтетик усуллари ҳам мавжуд.

Кофеин — кристалл модда, у парчаланмай сублиматланади. Кофеин сувда ва хлороформда яхши эрийди. Кофеин молекуласида диссоцилланаоладиган водород атомлари йўқ, шунинг учун ҳам у еполланиш хоссасига эга эмас, кислотали хоссани намоён қилмайди. Кофеин фақат кучсиз асосли хоссага эга.

Кофеин медицинада одатда натрий бензоат ва натрий салицилатлар *билан ҳосил қилган қўш тузлар* (Coffeinum natriobenzoïcum ва Coffeinum natriosalicylicum) ҳолида ишлатилади. Кофеин марказий нерв системасини қўзғатади ва кичик дозада кишининг иш қобилиятини оширади. Кофеин сақлайдиган чой, кофе ва какаонинг кенг истеъмол қилиниши ана шунга асосланган. Шунингдек, кофеин юрак фаолиятини ва сийдик ажралишини кучайтиради.

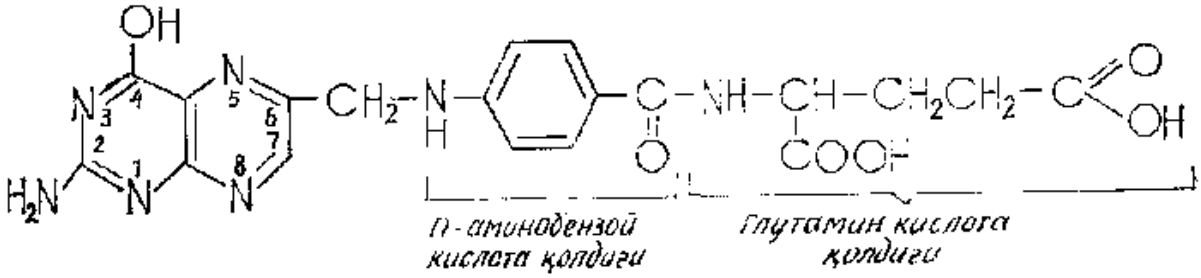
Ксантин, теобромин, кофеин, сийдик кислота каби пурин ҳосилаларини мурексид реакцияси билан сифат жиҳатдан аниқлаш мумкин.

**Птеридин** — гетероцикллардан ташкил топган конденсирланган системалардан биридир. У пиримидин ва пиразин ҳалқаларининг конденсирланишидан ташкил топган бирикмадир:



Птеридинни яна 1, 3, 5, 8-тетраазонафталин деб қараш мумкин. Птеридин ҳалқасининг турғунлиги нафталининикидан кам, бу электронларнинг азот атомларига тортилиши билан тушунтирилади. Птеридин капалакларнинг қанотида топилган ва ундан ажратиб олинган.

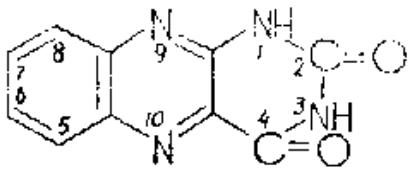
Птеридан ҳалқаси витамин модда — фолн кислота молекуласининг асосини ташкил қилади:



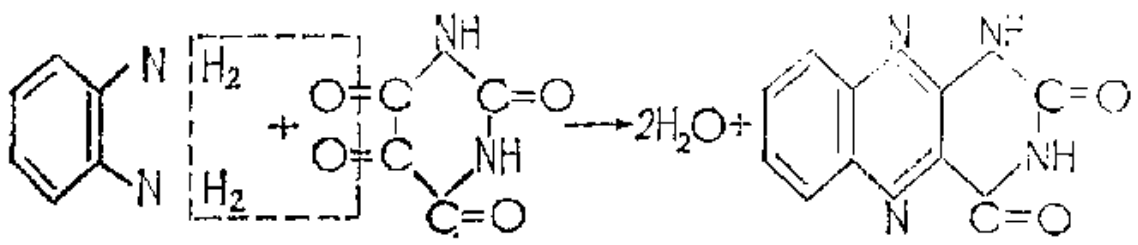

Фоли кислота — сариқ ёки сарғиш-заргалдоқ рангли гигроскопик кристалл модда. Сувда ва спиртда эримайди, ишқор эритмаларида яхши эрийди. Фоли кислота янги узилган сабзавотларда (ловия, помидор, немалоқ), яшил барглларда, шунингдек ҳайвонлар жигари ва буйрагида учрайди. У организмнинг ўсишини бошқаради. Медицинада жигар касалликларини, камқонликнинг баъзи бир турларини даволашда қўлланади.

Птеридиннинг бензол ҳалқаси билан конденсирланишидан **бензоптеридинлар** ҳосил бўлади. Қуйида биз ана шундай системалардан аллоксазин ва изоаллоксазинлар билан танишамиз.

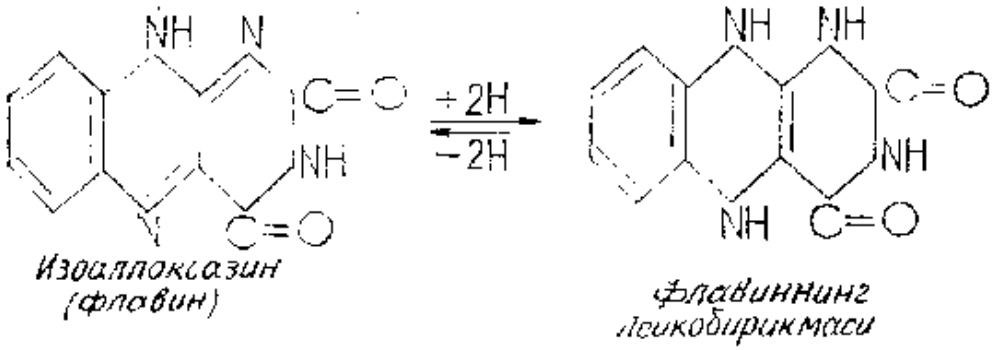
**Аллоксазин.** Аллоксазин молекуласида бензол, пиразин ва гидрогенланган пиримидин ҳалқалари ўзаро конденсатланган:



Уни *о*-фенилендиаминни аллоксан билан конденсирлаб олиш мумкин:



Изоаллоксазин аллоксазиндан битта водород атомининг ва битта қўш боғнинг бирмунча бошқача жойлашиши билан фарқланади.

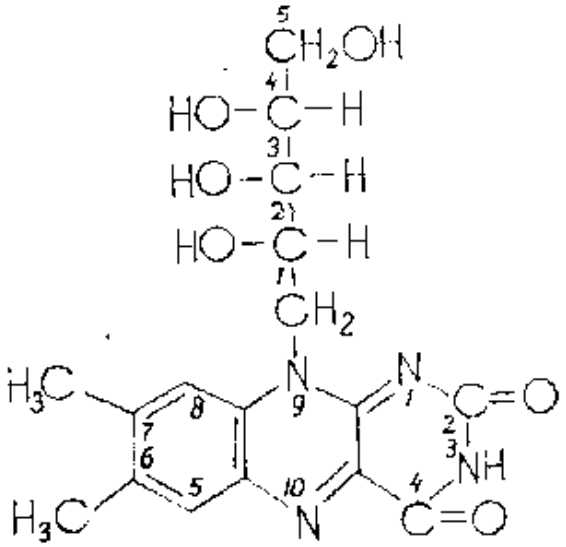



*Изоаллоксазин (флавин)*

*Флавиннинг лейкобирикмаси*

Изоаллоксазин ёркин сариқ рангга эга, шунинг учун у ф л а в и н деб (flavus — сариқ) ҳам аталади. Изоаллоксазин жуда осон водородни бириктириб олиб рангсиз бирикма (лейкобирикма) га ўтади. Лейкобирикма эса ўз навбатида осонлик билан флавингача оксидланади. Чамаси, изоаллоксазин шу хоссаси туфайли тирик организмда водороднинг ташилишига хизмат қилади. Изоаллоксазиннинг медицинада ишлатиладиган ҳосилаларидан бири лактофлавиндир.

**Лактофлавин** ёки рибофлавин ёки $B_2$ витамини химиявий тузилиши жиҳатдан 6, 7-диметил-9-рибитилизоаллоксазиндир:




У сариқ ранглн модда бўлиб, биринчи марта сутдан ажратиб олинган. Лактофлавин номи ана шундан келиб чиққан. Лактофлавиннинг тузилишида қайтарилган рибоза қолдиғи иштирок этиши аниқлангандан кейин рибофлавин деб аталди.

Р и б о ф л а в и н — аччиқ таъмли саргиш-заргалдоқ кристалл модда, ўзига хос кучсиз ҳидга эга. Сувда ва спиртда кам эрийди. Рибофлавин ўсимлик ва ҳайвонот дунёсида кенг тарқалган. У сут зардоби, тухум оқсили, гўшт, балиқ, жигар ва пўхат таркибида

сақланади. Озиқ-овқат маҳсулотларида рибофлавиннинг йўқлиги ёки етарли миқдорда бўлмаслиги ўсишни тўхтатади ва бир қатор касаллик аломатларининг пайдо бўлишига олиб келади.

*Рибофлавин медицинада витамин сифатида* ҳамда кўз касалликларини даволашда қўлланади.

## АЛКАЛОИДЛАР

Айрим ўсимликларда учрайдиган, асос хоссасига эга бўлган азот сақлаган бирикмалар группасига алкалоидлар дейилади.

Алкалоидларнинг кўпчилиги мураккаб тузилишга эга бўлиб, ўз молекулаларида гетероцикл сақлайди. Кўпчилик алкалоидлар кучли физиологик таъсир кўрсатади: катта дозада улар заҳарли моддалардир, кичик миқдорда эса қимматбаҳо доривор моддалар ҳисобланади.

Алкалоид сўзи арабча — alkali — ишқор, oides — симон сўзларидан ҳосил қилинган бўлиб, «ишқорсимон» деб таржима қилинади. Ўсимликларнинг кўкноргулдошлар (Papaveraceae), дуккаклилар (Leguminoseae), итузумгулдошлар (Solanaceae), айиқтовонгулдошлар (Ranunculaceae), зиркгулдошлар (Berberidaceae) сингари оилалари алкалоидларга бой. Ўсимликларда алкалоидлар турли миқдорда бўлади. Хинна дарахтининг пўстлоғида, коридалис, барбарис ўсимликларида алкалоидларнинг миқдори 10—15% га етади. Лекин бундай ўсимликлар жуда кам. Умуман, таркибида 1—2% алкалоид бўлган ўсимликлар алкалоидларга бой ўсимлик ҳисобланади. Алкалоидлар ўсимликларнинг вегетация даврига, тупроқ шароитига қараб миқдор ва сифат жиҳатдан ўзгариб туради. Улар ўсимликларда олма, сирка, лимон, оксалат, каҳрабо, пропион, сут, сульфат, фосфат кислоталарнинг тузлари ҳолида учрайди. Ўз тузларидан ҳосил қилинган эркин алкалоидлар асосли хоссага эга бўлганлиги учун алкалоид-асослар деб юритилади.

**Алкалоидларни ўсимликлардан ажратиб олиш.** Алкалоидлар ўсимликлардан туз ва эркин асослар ҳолида экстракциялаш йўли билан ажратиб олинади. Бунда алкалоидларнинг тузлари сувда ва спиртда яхши эриб, бошқа органик эритувчиларда эримаслиги, алкалоидларнинг ўзи эса сувда ёмон эриб, органик эритувчиларда яхши эришидан фойдаланилади.

Тузлар ҳолида экстракциялашда эритувчи сифатида суюлтирилган хлорид ва сульфат кислоталари, ёки шу кислоталар қўшилган спирт ишлатилади. Ҳосил қилинган экстрактда алкалоидлар билан бирга қўшимча моддалар ҳам бўлади. Алкалоидларни қўшимча моддалардан ажратиб олиш учун ҳар хил усуллардан фойдаланилади. Баъзи ҳолларда кислотали экстрактга оҳак ёки аммиакнинг сувли эритмаси қўшилади, натижада алкалоид-асослар чўкмага тушади. Сўнгра чўкмадан алкалоид-асослар спирт, бензол, эфир ёки хлороформ билан эритиб олинади.

Алкалоидларни эркин асослар ҳолида ажратиб олиш учун тар-

кибида алкалоид бор ўсимлик майдаланиб, сўнгра аммиак ёки ишқор эритмаси билан ҳўлланади ва бирор эритувчи (хлороформ, эфир, бензол, дихлорэтан ва ҳоказо) билан экстракция қилинади. Олинган экстракт сульфат кислотанинг сувдаги суюлтирилган эритмаси билан чайқатилади. Сўнгра кислотали эритмага аммиак ёки ишқор эритмаси муҳит ишқорий бўлгунча қўшилади ва чўкмага тушган алкалоид-асослар тегишли органик эритувчи ёрдамида экстракция қилинади.

Юқорида баён қилинган алкалоидларни ўсимликлардан ажратиб олишнинг ҳар иккала усулида ҳам бир неча алкалоидларнинг аралашмаси — «алкалоидлар йиғиндиси» ҳосил бўлади. Сўнгра бу аралашма махсус усуллар ёрдамида алоҳида-алоҳида соф ҳолдаги алкалоидларга ажратилади.

Алкалоидларнинг кўпчилиги осон кристалланадиган рангсиз моддалардир, улардан баъзиларигина (коннин, никотин, анабазин) суюқ ҳолда бўлади. Одатда, суюқ алкалоидлар таркибида кислород атоми бўлмайди. Қарийб ҳамма алкалоидлар кристалл ҳолидаги тузлар ҳосил қилади. Галогеналкиллар, айниқса, метил йодид билан реакцияга киришиб кристалл ҳолидаги маҳсулотлар — йодметилатлар ҳосил қилади. Аксарият алкалоидлар оптик фаолиятга эга.

СССР да алкалоидлар химиясини ривожлантиришда В. М. Родионов, Н. А. Преображенский, А. П. Орехов, А. Г. Меньшиков, Р. А. Коновалова, С. И. Каневская, С. Ю. Юнусов, О. С. Содиқов сингари олимларнинг хизмати катта. СССР да алкалоидлар химиясининг асосчиси академик А. П. Ореховдир.

Республикамизда Ўзбекистон ССР Фанлар академияси ўсимлик моддалари химияси институтининг алкалоидлар химияси лабораториясида, Биоорганика институтида ҳамда В. И. Ленин номли Тошкент Давлат университетининг табиий бирикмалар химияси лабораториясида алкалоидлар химияси соҳасида катта илмий-тадқиқот ишлари олиб борилмоқда.

Алкалоидлар мавжудлигини аниқлаш ва уларни идентификациялаш учун ишлатиладиган алкалоид реагентлари: чўктирувчи ва ранг ҳосил қилувчи реагентлар группасига бўлинади. Ч ў к т и р у в ч и р е а г е н т л а р алкалоидлар билан реакцияга киришиб ё эримайдиган оддий тузлар, ёки эримайдиган қўш тузлар чўкмасини ҳосил қилади. Чўктирувчи реагентлардан танин, пикрин кислота, фосфорвольфрамат ва фосформолибденат кислоталарининг эритмалари, Мейер реактиви ($K_2HgJ_4$), Драгендорф реактиви ($KBiJ_4$) реагентларнинг энг муҳимлари ҳисобланади. Р а н г ҳ о с и л қ и л у в ч и реагентлар, одатда, ажратиб олинган алкалоидларни идентификациялаш учун қўлланилади. Бу хил реагентлар сифатида дегидратловчи, оксидловчи ёки ҳам дегидратловчи, ҳам оксидловчи моддалар аралашмаси ишлатилади.

Ҳозирги вақтда алкалоидлар улар молекуласига кирадиган гетероцикл табиатига қараб классификация қилинади. Масалан:

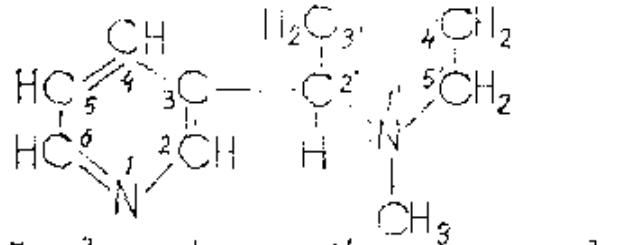
1. Пиридин ва пиперидин группаси алкалоидлари (никотин, коннин, анабазин).

2. Хинолин группаси алкалоидлари (хинин, цинхонин).
3. Изохинолин группаси алкалоидлари (папаверин).
4. Фенантрен-изохинолин алкалоидлари (морфин, кодеин).
5. Пурин группаси алкалоидлари (теофиллин, теобромин, кофеин).
6. Тропан группаси алкалоидлари (тропин, атропин, кокаин).
7. Индол группаси алкалоидлари (резерпин, лизергин кислота) ва ҳоказо.

Бу *алкалоидларнинг айрим вакиллари* устида қисқача тўхталамиз:

**Никотин** ёки 3- [2- (N- метилпирролидил)] - пиридин тамаки — Nicotiana tabacum ўсимлигининг баргидан олинади. Умуман тамаки ўсимлигида ўндан ортиқ алкалоид борлиги аниқланган. Никотин мойсимон суюқлиқ бўлиб, ҳавода тез оксидланиб қўнғир тусга киради, оптик актив модда, унинг сувдаги эритмаси қутбланган нур текислигини чапга буради.

Никотинни 1828 йилда Поссельт ва Реймаплар соф ҳолда ажратиб олганлар. Никотин молекуласи пиридин ядроси ва азотда метиллашган пирролидиндан ташкил топган:

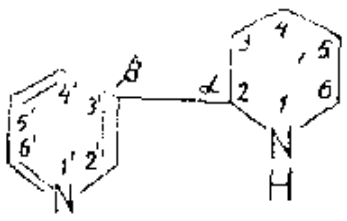


*Пиридин қолдиғи* *N- метилпирролидин қолдиғи*

Никотин энг заҳарли алкалоидлардан биридир. Унинг бир неча миллиграми оғир заҳарланишга олиб келади; бунда бош оғрийди, қайт қилинади, ҳушдан кетилади. Никотин юрак учун кучли заҳар ҳисобланади, унинг кишини ҳалокатга олиб келадиган дозаси 40 мг атрофида. Организм аста-секин бу заҳарга кўникади, бироқ кашандаларда бора-бора никотин билан узоқ даном этадиган заҳарланиш содир бўлади.

Никотин қишлоқ хўжалигида зараркунандаларга қарши инсектицид сифатида кенг ишлатилади.

**Анабазин** ёки 2-(3′-пиридил)-пиперидин. Анабазинни 1929 йилда А. П. Орехов Anabasis aphylla деб аталувчи заҳарли ўсимликдан ажратиб олган. Анабазинни оксидлаганда никотин кислота, дегидрогенлаганда α, β- дипиридил, гидрогенлаганда эса α, β-дипиперидил ҳосил бўлишига асосланиб, 1931 йилда А. П. Орехов ва Г. П. Меньшиковлар анабазинни α- пиперидил-β-пиридин тузилишига эга эканлигини аниқладилар:

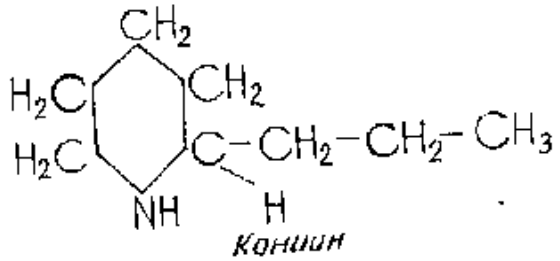


Анабазин рангсиз мойсимон суюқлиқ. У ўзининг изомери никотинга ўхшаш жуда заҳарли бўлиб, қишлоқ хўжалигида инсектицид сифатида кенг ишлатилади.

Анабазин молекуласида >NH группа борлиги туфайли унинг асосида турли-туман бирикмалар синтезланган. Анабазиннинг пропаргил эфирлар билан синтезланган ҳосилалари анабазиннинг ўзига нисбатан кам заҳарли бўлиб, биологик активликка эга.

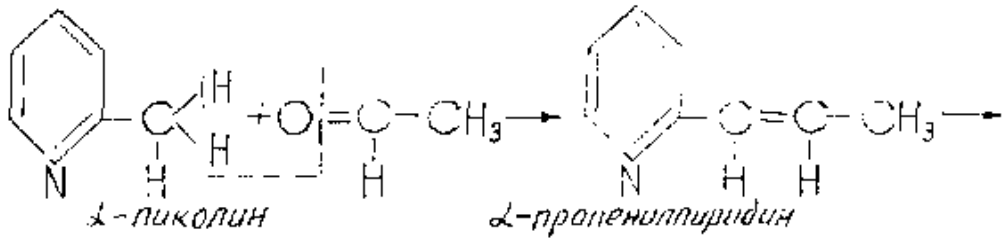
Ҳозирги вақтда «Анабазин гидрохлорид» препарати медицинада сурункали никотинизмга қарши ишлатилади ва Тошкент фармацевтика заводида ишлаб чиқарилади.

**Кониин** ёки α-пропилпиперидин Conium maculatum ўсимлигидан ажратиб олинган. Ўткир ҳидли, рангсиз суюқлиқ, қутбланган нур сатҳини ўнгга буради, кучли асос хоссасига эга. Жуда кучли заҳарли модда бўлиб, ҳаракатлантирувчи нервларнинг учларига

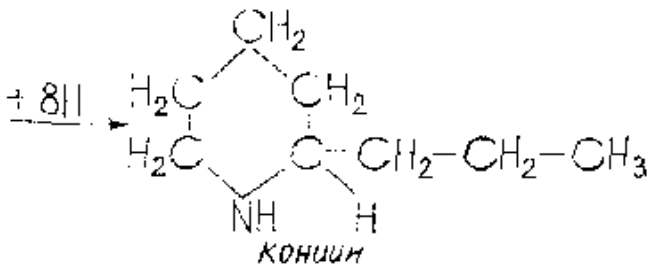


*Кониин*

таъсир этиб шол ҳолатига олиб келади. Кониин синтетик усул билан олинган биринчи табиий алкалоиддир (1886). Уни синтезлаш учун аввал α-пиколин ацетальдегид билан конденсатланиб, сўнгра олинган α-пропенилпиридин кониингача қайтарилади:



*α-пиколин* *α-пропенилпиридин*

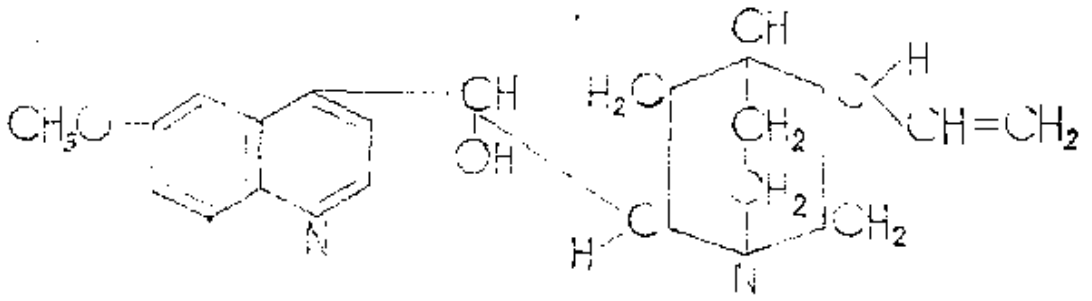


*кониин*

Синтезланган кониин рацемат бўлиб, у (+)-вино кислота ёрдамида оптик антиподларга бўлинади.

**Хинин** 1820 йилда цинхона (хин дарахти) нинг пўстлоғидан олинган. Хин дарахти пўстлоғидан ҳозиргача йиғирмага яқин алкалоид ажратиб олинган. Хинин сувда оз, спирт ва эфирда яхши эрийдиган, 177°С да суюқланадиган рангсиз кристалл модда. Қутбланган нур текислигини чапга буради. Унинг тузлари аччиқ

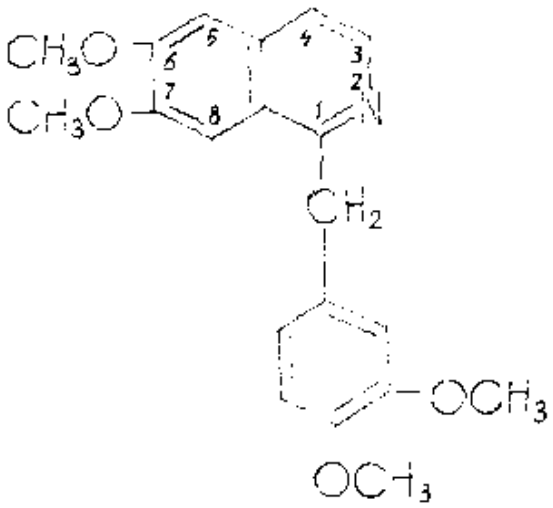
таъмга эга. Хининнинг тузилиши турли реакциялар ва синтез орқали исботланган. Хинин молекуласи хинолин ва хинуклидин ядросидан ташкил топган:



*Хинолин ядроси* *Хинуклидин ядроси*

Хинин медицинада безгак касаллигини даволашда ишлатилади.

**Папаверин** изохинолин группасига кирувчи алкалоидлардан бири бўлиб, кўкнор (*Papaver somniferum*) ўсимлигидан ажратиб олинадиган сутсимон шира* таркибига киради. Папаверин молекуласида изохинолин ядроси, бензил радикали ва тўртта метокси —$OCH_3$ группа мавжуддир:



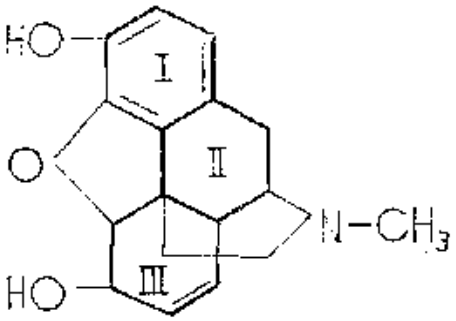
*Папаверин*

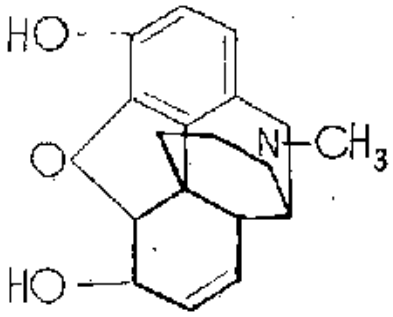
Папаверин сувда ёмон эрийдиган, сал тахир мазали кристалл модда бўлиб, 147°С да суюқланади. Медицина мақсадлари учун папаверин хлорид кислотали туз ҳолида ҳар хил санчиқлар, гипертония, стенокардияда спазмолитик модда ўрнида порошок ва **таблеткалар** ҳолида ичилади ёки эритма ҳолида тери остига юборилади.

**Морфин** бошқа бир қанча алкалоидлар билан бирга 8—12% миқдорида оний таркибида учрайди. Морфин молекуласининг тузилиши асосида изохинолин ядроси билан конденсатланган фенантрен ядроси ётади. Морфиннинг қуйида келтирилган иккита бир хил формуласининг чапдагисида йўғонроқ чизиқлар билан қисман

* Сутсимон шира ҳавода қотади. Буни оний деб аталади.

гидрогенланган фенантрен ядроси, ўнгдагисида эса деярли тўлиқ гидрогенланган *изохинолин* ядроси кўрсатилган:



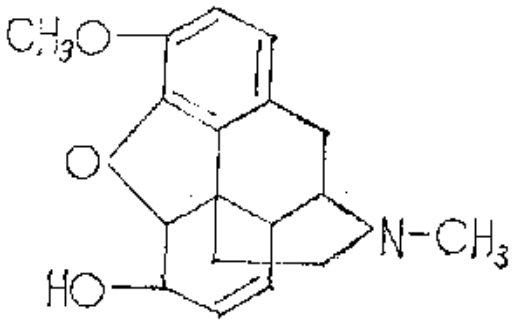




Морфин молекуласида турли хоссага эга бўлган иккита гидроксил группа мавжуд. Улардан бири бензол ҳалқасида жойлашганлиги учун *фенол хоссасига, иккинчи гидроксил фенантреннинг деярли* тўлиқ гидрогенланган ҳалқасида жойлашгани учун спирт хоссасига эга. Изохинолин ядросидаги азот атоми метил группа сақлайди. Фенантреннинг биринчи ва учинчи ядролари ўзаро кислород кўприги орқали боғланган.

Морфин — кристалл модда, сувда кам эрийди, эфир ва бензолда яна ҳам кам эрийди. Ўювчи ишқорларда яхши эрийди. У хлорид кислота билан сувда яхши эрийдиган туз ҳосил қилади.

Морфин хлорид кислотали туз ҳолида оғриқни қолдирувчи ва уйқу келтирувчи восита сифатида ишлатилади. Морфиннинг кенг қўлланилишига унга ўрганиб қолиш хавфи — морфинизм ҳалақит беради; морфинизмда эса аста-секин оғир сурункали заҳарланиш рўй беради.

**Кодеин** морфиннинг метил эфиридир.

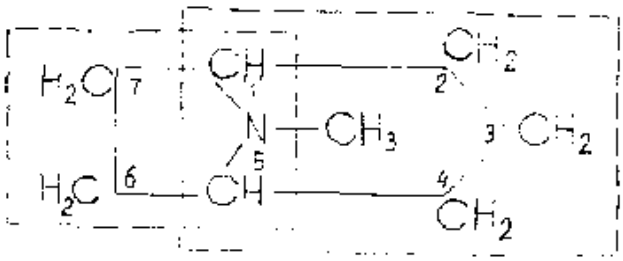



Фенол гидроксилидаги водород атоми метил группага алмашингани учун кодеин, морфиндан фарқли равишда, темир (III)-*хлорид билан ранг ҳосил қилмайди.*

Кодеин оз миқдорда (0,5—0,8%) оний таркибида бўлади ва ундан олинади. Кодеиннинг асосий қисми морфиннинг фенол гидроксили бўйича метиллаш йўли билан олинади.

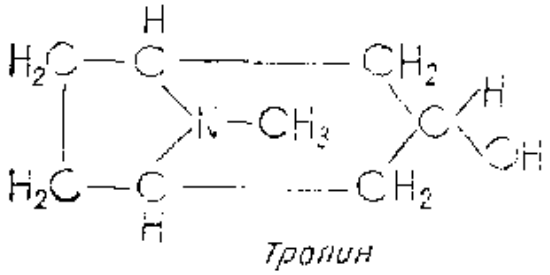
Кодеин — кристалл модда, сувда ёмон эрийди, эфирда эса яхши эрийди, *оптик актив*, унинг эритмаси қутбланиш *текислигини* чапга буради. Кодеин йўтал марказининг сезувчанлигини камайтириш хоссасига эга. У медицинада асос ҳолида ёки фосфат кислотали туз ҳолида йўтал дориси сифатида ишлатилади.

**Тропан.** *Тропан группаси алкалоидларидан энг аҳамиятлилари* атропин ва кокаиндир. Тропан группаси алкалоидлари асосида тропан ядроси ётади. Тропан азот бўйича метилланган пирролидин ва пиперидин ядроларининг конденсирланишидан ҳосил бўлган бициклик системадир.

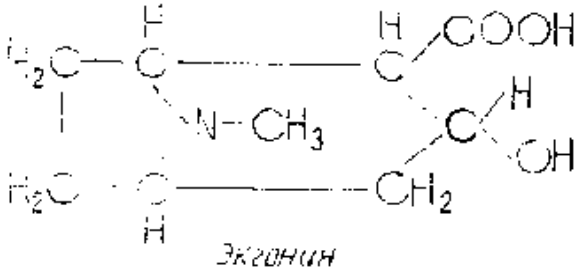


*Тропан*

Тропан 163—165°С да қайнайдиган суюқлик, табиатда учрамайди, у синтетик усул билан ҳосил қилинган. Тропаннинг ҳар хил унумларини ифодалаш учун тропан ядросидаги углерод атомлари юқорида келтирилган формуладагидек маълум тартибда номерланади. Тропаннинг муҳим унумларидан бири спирт тропин (3-окситропан) ва экгонин (3-окситропан-2-карбон кислота)дир;

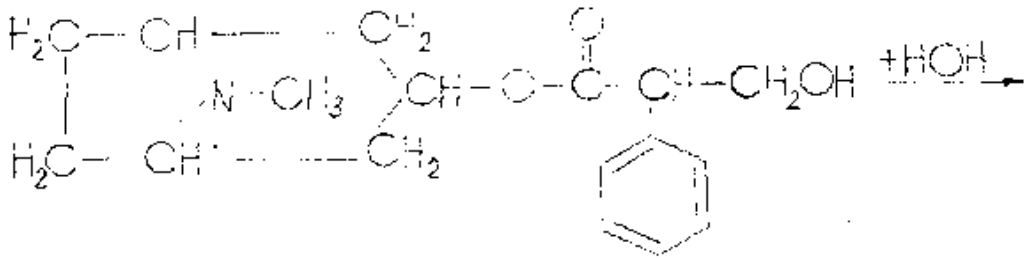


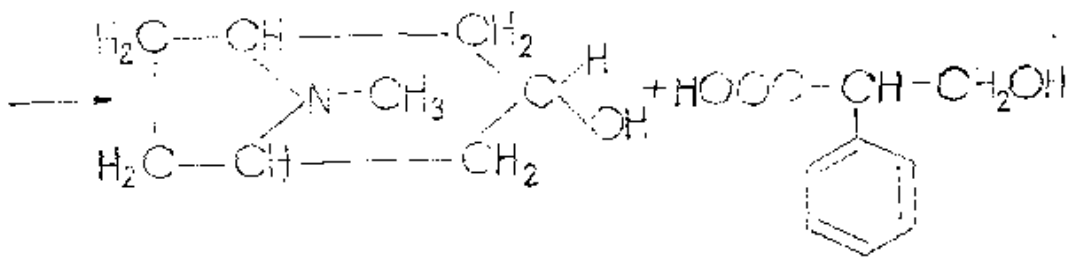
*Тропин*



*Экгонин*

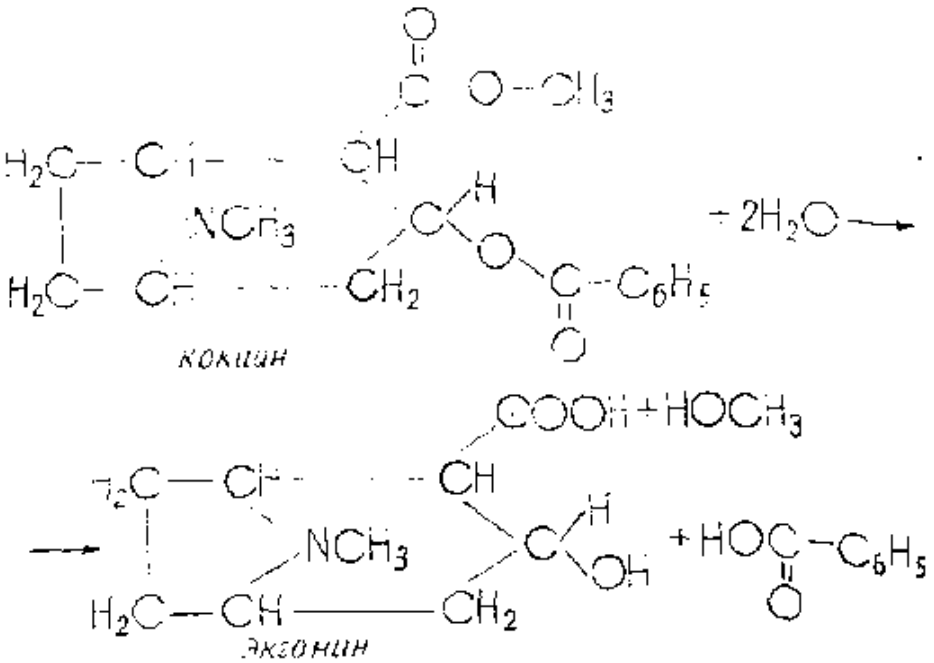
**Атропин** доривор белладонна ва бангидевона ўсимликлари таркибида учрайдиган алкалоид. У химиявий тузилиши жиҳатидан мураккаб эфир бўлиб, гидролизланганда спирт — тропин ва d, l-троп кислота ҳосил бўлади:





Атропин — кристалл модда, энг кучли заҳарлардан бири. Жуда кичик дозада медицинада дори сифатида қўлланилади. У силлиқ мускуллар спазматик равишда қисқариб турадиган ҳар хил касалликларда кор қилади. У ичак, жигар ва буйрак санчиқларида ва бронхиал астмада наф беради. Атропин бундай ҳолларда силлиқ мускулларнинг бўшашувига сабаб бўлади ва огриқ сезгиларига барҳам беради.

**Кокаин** Жанубий Америкада ўсадиган кока бутаси ўсимлигининг барглари таркибида учрайди. Химиявий тузилиши жиҳатидан кокаин оксикислота экгонининг ҳосиласидир. Оксикислота экгонин кислота группаси ҳисобига метил спирти билан, спирт группаси ҳисобига эса бензой кислота билан этерификацияланган. Кокаин гидролизланганда оксикислота экгонин, бензой кислота ва метил спиртнинг ҳосил бўлиши кокаин молекуласининг тузилишини тасдиқлайди:



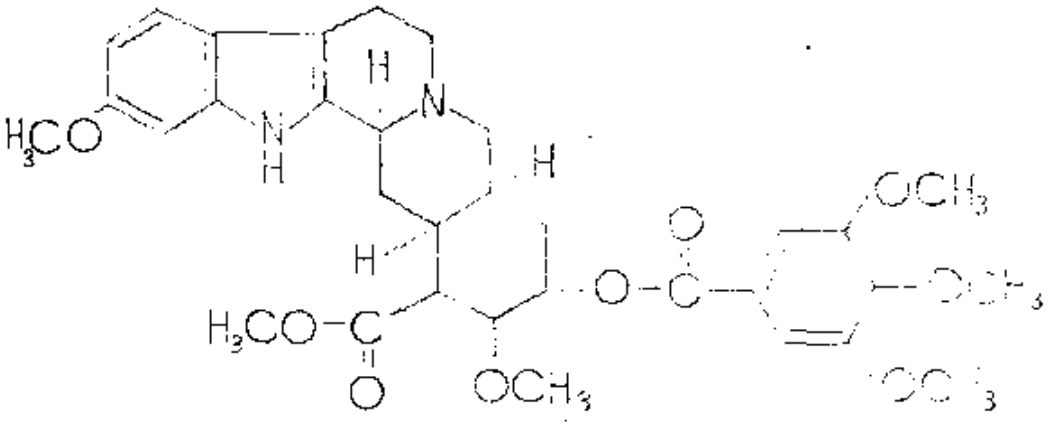

Кокаин 98°С да суюқланадиган кристалл модда. Медицинада кокаин алкалоидининг хлорид кислотали тузи — Cocainum hydrochloricum кўз, қулоқ, томоқ, бурун бўшлиғидаги шиллиқ қаватлар ва сийдик йўллари касалликларида ҳамда операция қилишда оғриқ қолдирувчи восита сифатида қўлланилади. Кокаинни ҳадеб қабул қилаверилса, организм унга ўрганиб қолади (кокаинизм касали). Шунинг учун ҳам кокаинни организмга кўп юбориш мумкин эмас.

**Резерпин** $C_{33}H_{40}N_2O_9$ Rauwolfia ўсимлигининг ҳар хил турларида учрайдиган алкалоиддир. Бу ўсимлик турларидан 20 дан ортиқ алкалоид ажратиб олинган бўлиб, бу алкалоидлар тузилишининг асосида индол ҳалқаси ётади. Резерпин химиявий тузилиши жиҳатидан мураккаб эфир бўлиб, гидролизланганда резерпин кислота $C_{22}H_{27}O_5N_2$, метанол ва 3, 4, 5- триметоксибензой кислота ҳосил бўлади.

Функционал анализ ёрдамида резерпин молекуласида бешта метокси — $OCH_3$ ва битта карбметокси $H_3CO-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-$ группалар борлиги аниқланди.

Ҳосил қилинган резерпин кислотанинг карбоксил группаси диазометан билан метилланиб, сўнгра 3, 4, 5-триметоксибензой кислота хлорангидриди билан этерификацияланганда яна қайтадан резерпин ҳосил бўлди. Бу ўзгаришлар резерпин молекуласи скелетининг тузилишини исботлашга имкон берди.

Резерпиннинг химиявий тузилиши Шлиттлер томонидан аниқланган:

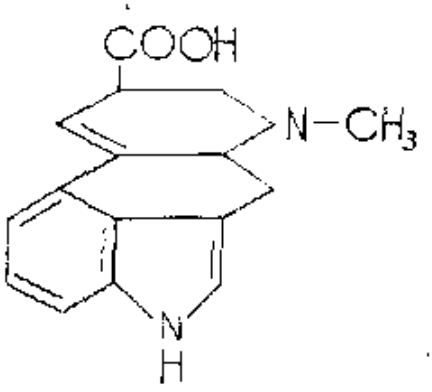


Юқорида келтирилган резерпиннинг тузилиши унинг синтези билан тасдиқланган (Вудворд, 1957 йил).

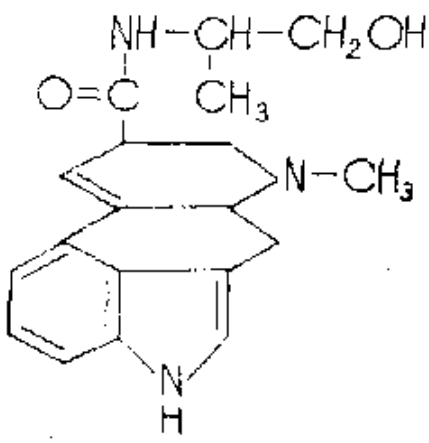
Резерпин оқ ёки сариқсимон майда кристалл модда бўлиб, муз сирка кислота ва хлороформда яхши; сув, спирт ва эфирда эса жуда оз эрийди. Резерпин медицинада қон босимини туширувчи ва олий нерв системасини тинчлантирувчи восита сифатида кенг қўлланилади.

**Лизергин кислота.** Шоҳкуя алкалоидлари эргоалкалоидлар деб аталиб, уларнинг химиявий тузилиши асосида индол ҳосиласи бўлган лизергин кислота ётади. Ҳақиқатан ҳам эргоалкалоидларга ишқорнинг метил спиртдаги эритмаси таъсир эттирилса бошқа моддалар билан бир қаторда лизергин кислота ҳосил бўлади.

Лизергин кислотанинг тузилишини биринчи бўлиб Джекобс аниқлаган.



Лизергин кислота



Эргометрин

Вудворд ва бошқалар аввал d, l-дигидролизергин кислотани, кейин эса лизергин кислотани синтетик усул билан ҳосил қилиб, *юқорида келтирилган формуланинг тўғрилигини исботладилар.*

Юқорида айтиб ўтилгандек лизергин кислота ҳамма эргоалкалоидлар таркибига киради. Масалан, энг содда тузилган эргометрин алкалоиди гидролизланганда лизергин кислота ва d, l-2-аминопропанол-1 ҳосил бўлади. Штолль ва Гофман юқоридаги бирикмалардан *яна эргометринни синтезлашга муваффақ бўлдилар* ва шу билан эргометрин алкалоиди лизергин кислотанинг оксиизопропиламиди эканлигини исботладилар.

Шоҳкуя алкалоидлари организмга мураккаб таъсир кўрсатади. Бу алкалоидлар таъсирида, асосан, бачадон қисқариши содир *бўлади.*

Лизергин кислотанинг баъзи бир ҳосилалари марказий нерв системасига кучли таъсир кўрсатади. Масалан, лизергин кислотанинг диэтиламиди энг актив «галлюциноген» моддалардан бири ҳисобланади. Жуда кичик дозада (0,5—1,0 мкг/кг) у кишиларда *олий нерв системасининг фаолиятини вақтинчалик бузилишига* — кўриш ва эшитиш галлюцинациясига, безовталикка ва бошқаларга сабаб бўлади.

## XVI боб. УГЛЕВОДЛАР

Углеводлар табиатда кенг тарқалган бўлиб, инсон ҳаётида муҳим аҳамиятга эга. Улар овқат таркибига киради. Одамнинг энергияга *бўлган эҳтиёжи овқатланишда кўп миқдорда углеводлар* қабул қилиши ҳисобига қондирилади.

Углеводларнинг айрим турлари ўсимлик хужайралари қобиғи таркибига киради ва механик таянч вазифасини бажаради. Бу турдаги углеводлардан химиявий қайта ишлаш йўли билан сунъий *ипак, портловчи модда ва бошқалар олинади.*

Саноатда углеводлардан биохимиявий усул билан спиртлар, кислоталар, оксикислоталар ва бошқа маҳсулотлар олинади. Баъзи бир углеводлар ва уларнинг ҳосилалари медицинада қўлланади. Углеводлар нуклеин кислоталар таркибига киради.

*Углеводлар углерод, водород ва кислороддан иборат бўлиб,* таркиби $C_m(H_2O)_n$ ёки $C_m H_{2n} O_n$ умумий формула билан ифодаланади. Углеводларнинг дастлабки намояндалари анализ қилинганда улардаги водород ва кислород атомлари сонининг ўзаро нисбати, худди сувдаги сингари эканлиги аниқланган. Глюкоза — $C_6H_{12}O_6$, сахароза — $C_{12}H_{22}O_{11}$ *ва крахмал* — $(C_6H_{10}O_5)_n$ *шулар* жумласидандир. Шунга кўра, К. Шмидт (1844) бу бирикмаларни «углеводлар» деган ном билан аташни таклиф қилди.

Углеводлар устида олиб борилган кейинги тадқиқотлар таркиби $C_m H_{2n} O_n$ формулага мос келмайдиган углеводлар ҳам мавжудлигини кўрсатди. *Метилпентозалар* — $C_6H_{12}O_5$, метилгексозалар — $C_7H_{14}O_6$, дезоксиқандлар шундай углеводларга мисол бўла олади. Лекин шунга қарамай қадимдан қолган «углеводлар» деган ном ишлатилиб келинмоқда.

Углеводлар синфи икки группага бўлинади:

1. Оддий углеводлар ёки моносахаридлар (монозалар)

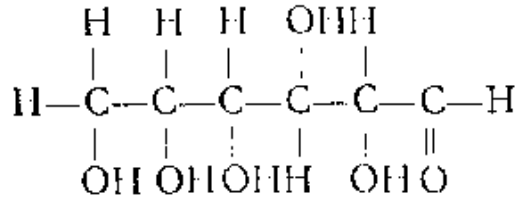
2. Мураккаб углеводлар ёки полиозалар

Гидролизланмайдиган ва оддий углеводларга ажралмайдиган углеводлар моносахаридлар дейилади. Бу моддалардан кўпчилигининг таркиби умумий $C_n H_{2n} O_n$ формулага мос келади, яъни уларда углерод атомларининг сони кислород атомларининг сонига тенг.

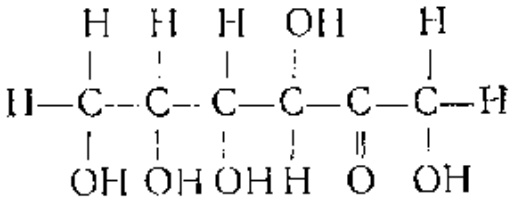
Бирмунча оддий углеводлар ҳосил қилиш билан гидролизланадиган углеводлар полисахаридлар дейилади. Бу моддалардан кўпчилигининг таркиби умумий $C_m H_{2n} O_n$ формулага мос келади, яъни уларда углерод атомларининг сони кислород атомлари сонига тенг эмас. Полисахаридлар ўз навбатида, шакарсимон полисахаридлар (олигосахаридлар) ва шакарсимон бўлмаган полисахаридларга бўлинади. Сахароза ва мальтоза шакарсимон полисахаридларга, крахмал ва целлюлоза эса шакарсимон бўлмаган полисахаридларга мисолдир.

## МОНОСАХАРИДЛАР. МОНОЗАЛАР. ОДДИЙ УГЛЕВОДЛАР

Моносахаридларнинг энг аҳамиятлиси пентозалар — $C_5H_{10}O_5$ ва гексозалардир — $C_6H_{12}O_6$. Гексозалар ўз навбатида, оксиальдегидлар (альдозалар) ва оксикетонлар (кетозалар) га бўлинади. Альдозаларнинг энг муҳим вакили — глюкоза, кетозаларники эса — фруктозадир. Бу икки моносахаридларнинг таркиби $C_6H_{12}O_6$ формула билан ифодаланади ва тузилиш формуласи қуйидагича бўлади:



*глюкоза*



*фруктоза*

Моносахаридлар хоссаларини янада синчиклаб ўрганиш бу формулаларга бирмунча аниқликлар, ўзгартиришлар киритиш зарурлигини кўрсатди. Уч группа далиллар илгари ҳукм сурган тушунчаларни маълум даражада қайта кўриб чиқишга мажбур этди. Бу далиллар қуйидагилардан иборат эди:

1. Глюкоза «кумуш кўзгу» реакциясини, бром билан оксидланиш реакциясини, цианид кислотани бириктириш реакциясини бериш билан бир қаторда баъзи бир альдегидларга хос реакцияларни бермайди. Масалан, оддий шароитда глюкоза натрий бисульфит билан реакцияга киришмайди, фуксинсульфит кислота

эритмаси билан ранг ҳосил қилмайди. Глюкозанинг бу хоссаларини юқорида глюкоза учун таклиф қилинган формула билан тушунтириб бўлмас эди.

2. Глюкоза қуруқ водород хлорид иштирокида сувсиз метил спирт билан қиздирилганда унинг молекуласидаги бешта гидроксил группадан фақат битта гидроксил группа водороди метил группага алмашиниб, метилглюкозид ҳосил бўлади. Бу метилглюкозид альдегидларга хос реакцияларни бермайди. Метилглюкозид минерал кислоталар иштирокида жуда осон гидролизланади.

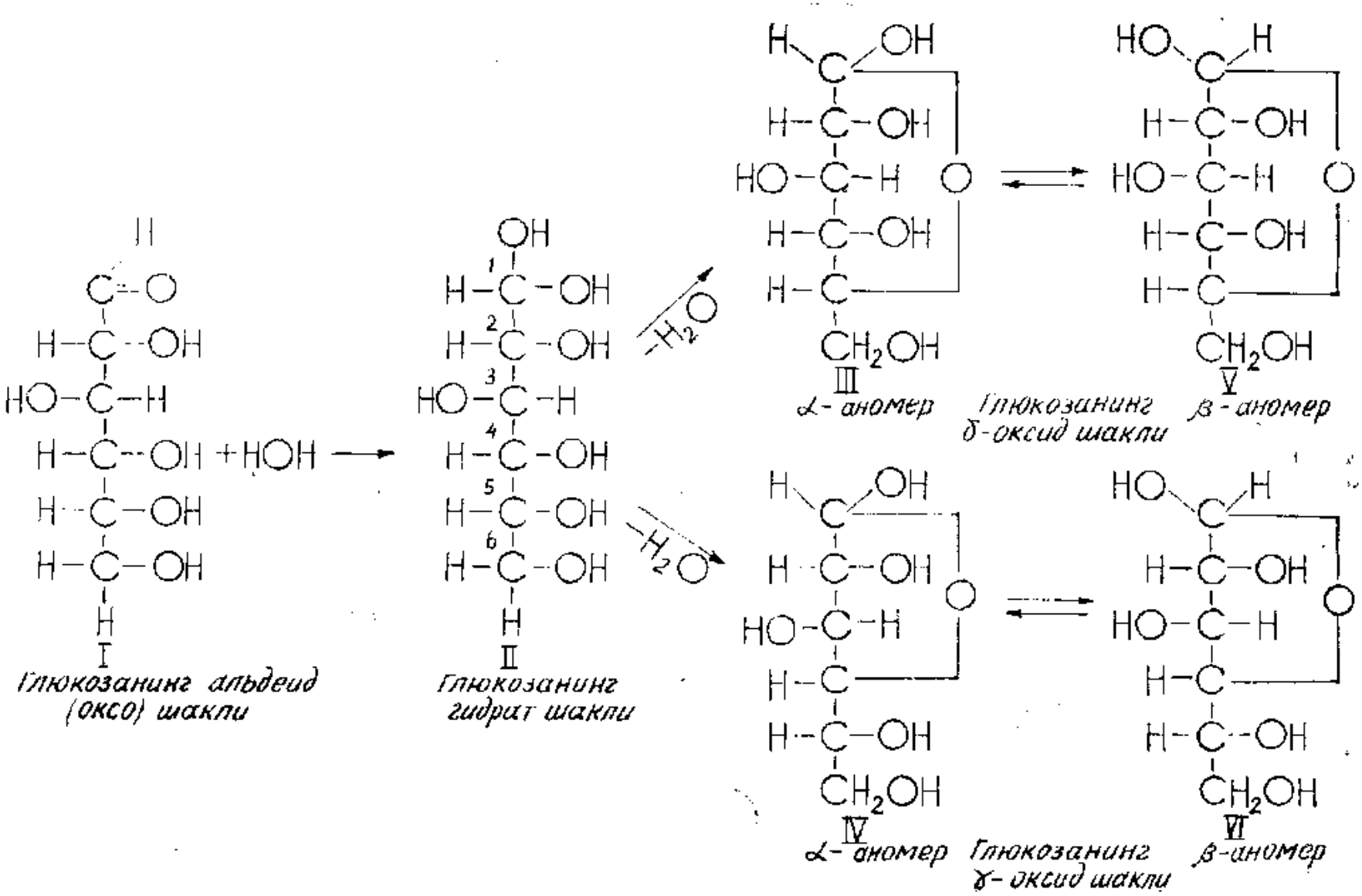
Нима сабабдан глюкоза молекуласидаги бешта гидроксил группалардан фақат биттаси алоҳида хусусиятга эга эканлигини ҳам юқорида келтирилган формула билан тушунтириб бўлмайди.

3. Глюкоза молекуласида бир нечта асимметрик углерод бўлгани учун у оптик активликка эга. Янги тайёрланган глюкоза эритмасининг оптик активлиги кузатилганда солиштирма бурувчанликнинг қиймати маълум вақт давомида ўзгариб туради ва ниҳоят $[\alpha]_D^{20} = +52{,}5°$ га тенг бўлганда ўзгармай қолади. Бу ҳодиса мутаротация деб аталади. Агар глюкозанинг юқоридаги формуласидан фойдаланадиган бўлсак, мутаротация ҳодисасини тушунтириб бўлмайди.

Моносахаридлар эритмада альдегид ва кетон группаларини сақловчи альдегид ва кетон шаклари билан бир қаторда бир нечта таутомер циклик шаклда мавжуд бўлиши мумкинлиги исботлангандан кейин юқорида келтирилган далилларни тушунтириш мумкин бўлди.

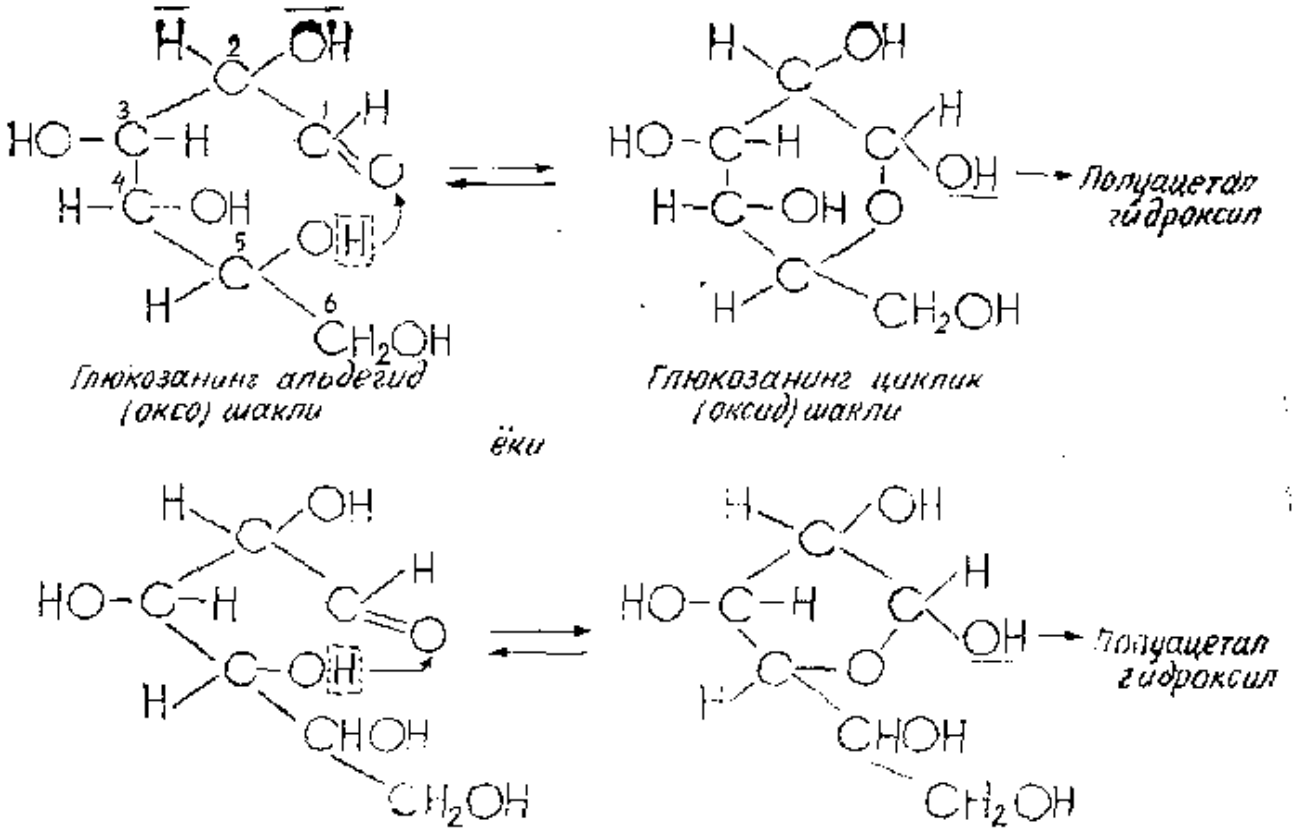
Глюкоза альдегид шаклининг циклик шаклга ўтишини қуйидаги тарзда тушунтириш мумкин. Аввало, глюкоза (I) ўзининг альдегид группасига бир молекула сувни бириктириб гидрат шакл (II) га айланади.

Маълумки углерод атомлари занжири тўғри чизиқ шаклида эмас, балки эгилган ҳолда бўлади, шу туфайли фазода тўртинчи ва бешинчи углерод атомлари биринчисига яқинлашади. Натижада, биринчи ва бешинчи ёки биринчи ва тўртинчи углерод атомларининг гидроксил группаларидан осонлик билан сув ажралади ва мос равишда олти аъзоли (III) ёки беш аъзоли (IV) циклик шакл ҳосил бўлади:


Глюкозанинг альдеид (оксо) шакли
Глюкозанинг гидрат шакли
Глюкозанинг δ-оксид шакли
α-аномер
β-аномер
Глюкозанинг γ-оксид шакли
α-аномер
β-аномер

Глюкозанинг олти аъзоли циклик шакли яна δ-оксид шакл деб, беш аъзоли циклик шакли эса γ-оксид шакл деб аталади. Глюкозанинг циклик тузилиш формулаларини аввал рус олими А. А. Колли, кейинроқ эса немис олими Толленс таклиф этган. Шунинг учун юқоридаги формулалар Колли—Толленс формулалари деб юритилади.

Глюкоза альдегид шаклининг циклик шаклга ўтишини оралиқ гидрат шаклсиз ҳам тасаввур қилиш мумкин. Юқорида айтганимиздек фазода глюкозанинг альдегид группаси тўртинчи ва бешинчи углерод атомига яқин жойлашган бўлади. Шунга кўра, худди альдегидлар спиртларни бириктириб полуацеталлар ҳосил қилганидек, альдегид группанинг кислородига тўртинчи ва бешинчи углерод спирт гидроксилининг водород атоми бирикади. Натижада, беш ёки олти аъзоли циклик шакл ҳосил бўлади:




Циклик шакл молекуладаги альдегид ва спирт группаларининг ўзаро таъсир реакциясидан ҳосил бўлгани учун полуацеталь шакл деб, ҳосил бўлган янги гидроксил группа эса полуацеталь гидроксил деб юритилади.

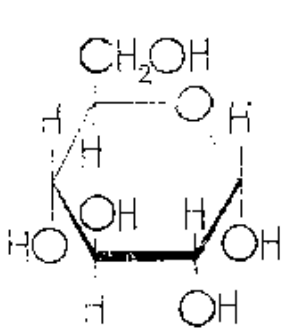
Глюкозанинг очиқ занжирли альдегид (оксо) ва ёпиқ занжирли (оксид) шакллари ўзаро мувозанат ҳолатида бўлиб, бир-бирига ўтиб туради. Бу ҳодиса цикло-оксо таутомерия дейилади.

Олти аъзоли циклик шаклда тетрагидропиран ҳалқаси борлигини кўриш мумкин. Шунинг учун олти аъзоли ҳалқадан тузилган моносахаридлар пиранозалар, III формула билан ифодаланган глюкоза эса глюкопираноза дейилади. Беш аъзоли циклик шаклга эга бўлган моносахаридлар молекуласида тетрагидрофуран ҳалқаси бўлганлиги учун улар фуранозалар деб,

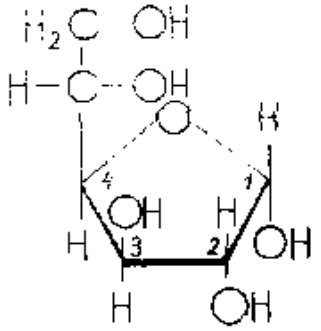
IV тузилишга эга бўлган глюкоза эса глюкофураноза дейилади. Глюкозанинг олти аъзоли циклик шакли анча барқарор бўлиб, қаттиқ ҳолатда у ана шундай шаклда бўлади. Глюкофураноза эса беқарор, у эркин ҳолда ажратиб олинмаган.

Циклик тузилишли пиранозалар ва фуранозалар таркибига кирувчи полуацетал гидроксилнинг фазода жойланишига қараб бир-биридан фарқ қиладиган α- ёки β- аномерлар ҳосил бўлади. Агар глюкоза молекуласидаги полуацетал гидроксилнинг ҳолати охирги асимметрик углероддаги гидроксилнинг ҳолати билан бир хил бўлса, бундай циклик шакл α- аномер дейилади. Аксинча бўлса β- аномер дейилади. Глюкозанинг бу иккала аномери эритмада осонлик билан бир-бирига ўтиб туради. Шунга асосланиб глюкопираноза ва глюкофуранозаларнинг α- ва β- аномерларини ёзиш мумкин (III, V ва IV, VI формулалар, 462-бетга қ.).

Глюкозанинг циклик шаклларини ифодаловчи Колли-Толленс формулалари фақат атомларнинг бириқиш тартибини кўрсатиб, ҳалқанинг ҳақиқий тузилишини, водород атомлари ҳамда гидроксил группаларнинг ҳалқа текислигига нисбатан жойлашишини яққол кўрсатмайди. Шунинг учун ҳам инглиз олими Хеуорзс молекуладаги атомларнинг фазода жойлашувини ёки конфигурациясини ҳам кўрсатадиган формула таклиф этди, бу формула Хеуорзс формуласи дейилади. Хеуорзс глюкозанинг циклик шаклларини олти ва беш аъзоли ҳалқа шаклида ифодалади:



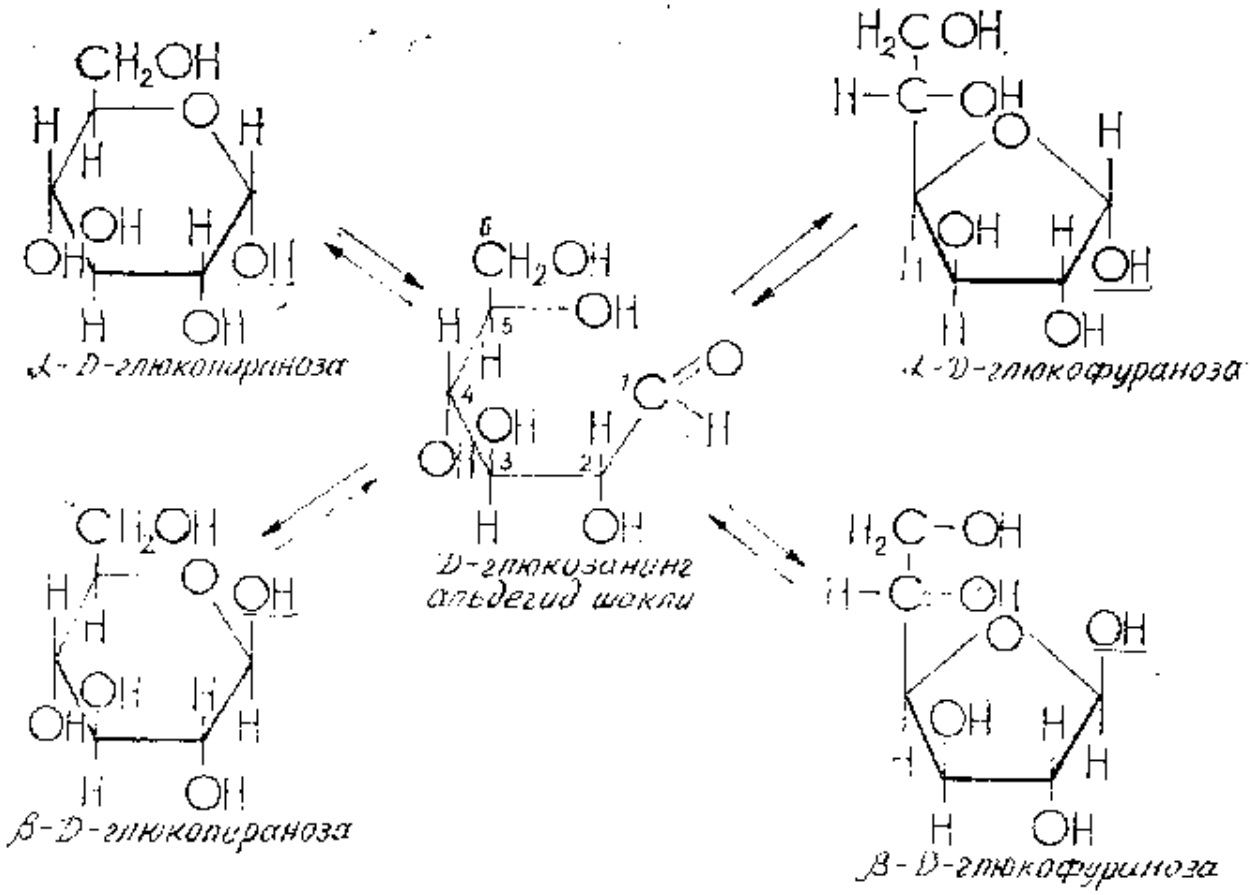
α-глюкопираноза



α-глюкофураноза

Бу формулаларда ҳалқа текислиги ҳолатини янада яққолроқ кўрсатиш учун углерод атомларини бириктирувчи олдинги — ўқувчи томонга қараган учта боғ тўқ қора чизиқ билан ифодаланади ва кўпинча углерод атомларининг символи туширилиб қолдирилади.

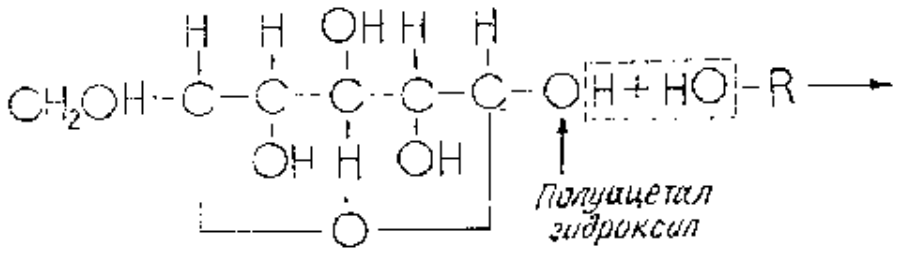
Ҳозирги вақтда моносахаридларнинг тузилиши, кўпинча, Хеуорзс формуласи бўйича ифодаланади. Глюкозанинг турли таутомер шаклларини Хеуорзс формуласи бўйича қуйидагича ифодалаш мумкин:

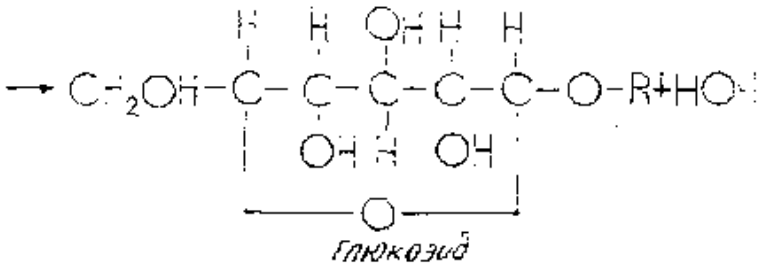



Глюкозанинг ўзаро мувозанатда бўладиган турли таутомер формалари билан таништиримиздан кейин альдегид группали формула билан тушунтириб бўлмайдиган фактларни тушунтиришга имконият туғилади.

1. Сувли эритмаларда моносахаридлар аксарият циклик шаклларда бўлиб, альдегид шакллари жуда кам миқдорда, айрим моносахаридларда процентнинг ўндан бир улуши миқдорида бўлади. Шунинг учун ҳам моносахаридлар баъзи бир альдегидларга хос реакцияларни бермайди.

2. Глюкоза молекуласининг циклик шаклларида полуацетал гидроксилнинг мавжудлиги унинг бешта гидроксил группаларидан фақат биттаси алоҳида хусусиятга эга эканлигини тушунтириб беради. Глюкоза молекуласидаги полуацетал гидроксил бошқа спирт гидроксил группаларга қараганда реакцияга актив киришади. Глюкозага қуруқ водород хлорид иштирокида спирт таъсир эттирилганда полуацетал гидроксили водород атомининг радикалга ўрин алмашиниши натижасида глюкозид ҳосил бўлади:





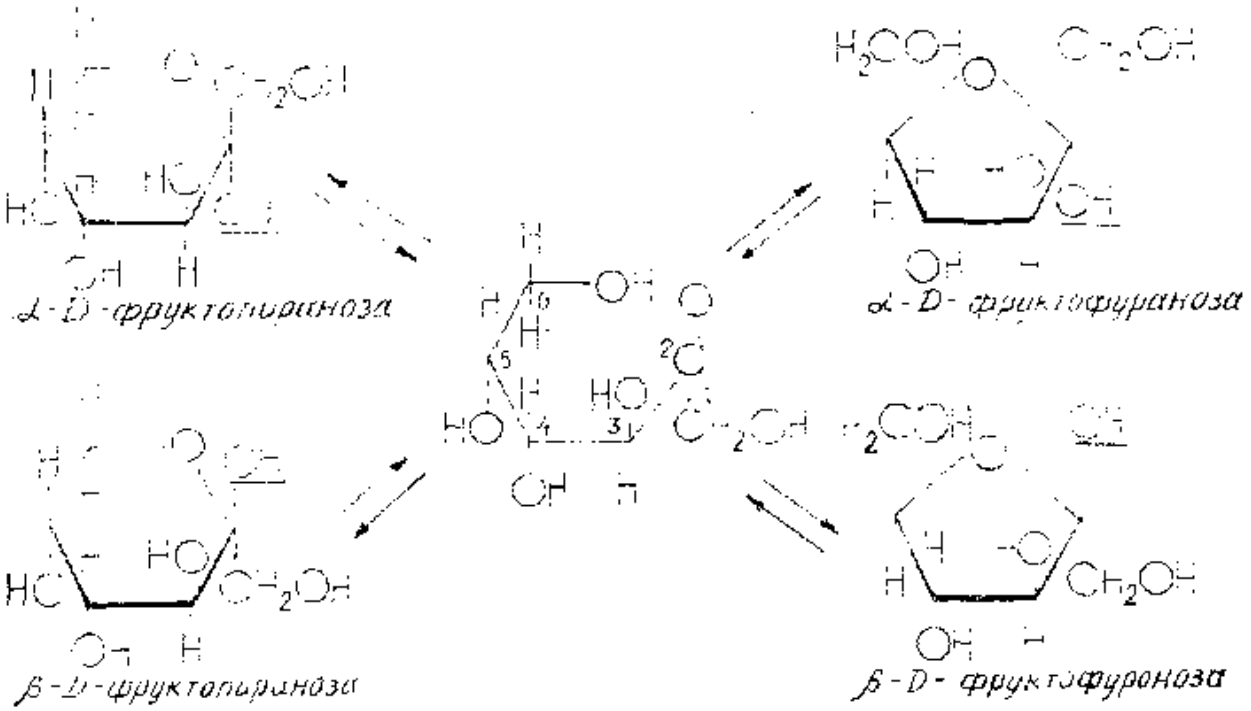
*Глюкозид*

Шунинг учун ҳам полуацетал гидроксил, кўпинча, глюкозид гидроксил ҳам дейилади.

Глюкозидлар ишқорларга анча турғун, суюлтирилган кислоталар билан осон гидролизланади.

3. Мутаротация ҳодисаси ҳам моносахаридларни фақат ациклик *шаклда эмас, балки циклик шаклларда ҳам мавжуд бўлиши* билан тушунтирилади. Маълумки, моносахаридлар кристалл ҳолида қандайдир битта циклик шаклда мавжуд бўлади. Бу моносахарид, масалан, глюкоза, сувда эритилганда у ўзининг турли таутомер шаклларига ўта бошлайди ва маълум вақтдан сўнг улар орасида ҳаракатчан мувозанат вужудга келади. Ҳар бир шакл муайян солиштирма бурилиш қийматига (α-глюкозаники +113°, β-глюкозаники +19°) эга бўлгани учун бирмунча вақт давомида бурилиш қиймати ўзгариб туради, фақат мувозанатдаги аралашма ҳосил бўлгандан сўнггина бурилиш қиймати доимий бўлиб қолади.

Глюкозанинг турли шакллари ҳақида айтилган фикрлар барча моносахаридларга, жумладан, фруктозага ҳам тегишлидир. Фруктозанинг *пираноза* ва *фураноза тарзидаги циклик полуацетал* шакллари олтинчи ёки бешинчи углерод гидроксили водороднинг иккинчи углероддаги карбонил кислородига бирикиши натижасида ҳосил бўлади:



*α-D-фруктопираноза* *α-D-фруктофураноза*

*β-D-фруктопираноза* *β-D-фруктофураноза*

**Классификация ва номенклатураси.** Моносахаридлар молекуладаги углерод атомларининг сонига қараб тетроза, пентоза, гексоза ва ҳоказоларга, альдегид ёки кетон группаларининг мавжудлигига қараб альдоза ва кетозаларга бўлинади. Моносахаридлар конфигурацияга, яъни охирги асимметрик углерод атомидаги атомлар группасининг фазода жойлашишига қараб D ва L-қатор моносахаридларга бўлинади.

У ёки бу сонга тенг углерод атоми тутган моносахаридлар группасининг номи тегишли грек рақамига-*оза* қўшимчасини қўшиб айтилади. Масалан, молекуласида бешта углерод атоми сақлаган моносахаридлар пентозалар, олтита углерод атоми сақлаганлари эса гексозалар деб юритилади.

Моносахаридларнинг айрим намояндалари эмпирик ном билан аталади ва уларнинг номи ҳам-*оза* қўшимчаси билан тугайди.

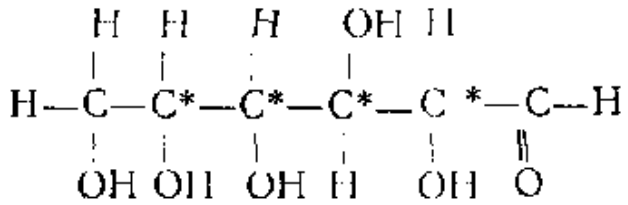
**Изомерияси.** Моносахаридларда изомериянинг турли хилларига, жумладан, таутомерия ҳодисасига дуч келамиз. Моносахаридлар группасидаги изомерия бир неча сабабаларга боғлиқ бўлиб, қуйида биз уларни кўриб чиқамиз.

1. Молекуладаги углерод атомларининг сони билан боғлиқ бўлган изомерия билан юқорида танишган эдик.

2. Альдегид ёки кетон группаларининг 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.

3. Моносахаридлар қаторида циклик занжир таутомериясининг борлигига боғлиқ бўлган изомерия билан монозаларнинг тузилишини ўрганиш жараёнида танишган эдик.

4. Асимметрик углерод атомлари борлигига боғлиқ бўлган изомерия. Альдогексоза формуласининг (масалан, глюкозанинг) тузилишини кўриб чиқсак, унда тўртта асимметрик углерод атоми борлигига амин бўламиз:



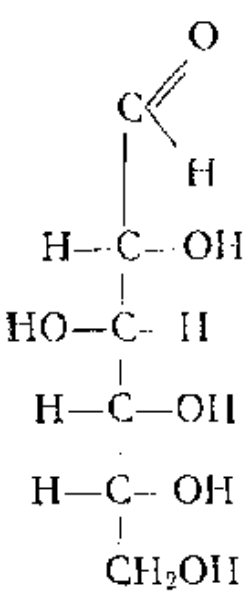
Шунинг учун Вант-Гофф формуласи $N=2^n$ га кўра альдогексозалар $2^4=16$ та изомер ҳолида мавжуд бўла олади.

Альдогексозанинг барча 16 та стереоизомери маълум. Улардан бири табиий D-глюкозадир. 16 стереоизомердан ҳар бирининг битта оптик антиподи (энантиоморф формаси) ва 14 та диастереомери бор. Мавжуд 16 та стереоизомерлар ўз навбатида 8 жуфтга бўлинади. Ҳар жуфтдаги моносахаридлар ўзаро оптик антиподлар бўлиб, улардан бири қутбланиш текислигини қанча ўнгга бурса, иккинчиси шунча чапга буради. Масалан, D ва L-глюкозалар бир-бирига нисбатан оптик антиподлардир, улар яна энан-

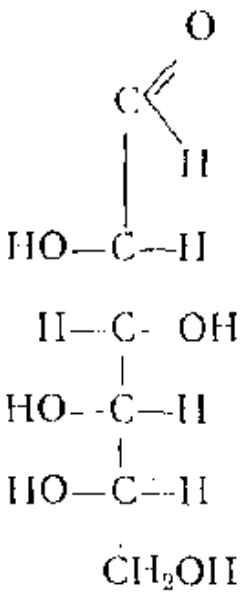
тиомерлар деб ҳам аталади. Энантиомерларнинг физикавий ва химиявий хоссалари бир хил бўлиб, фақат қутбланган нур сатҳини буриш бурчагининг белгиси билан фарқланади.

D- глюкоза ва D- галактоза, D- глюкоза ва D-маннозалар бир-бирига нисбатан диастереомерлардир. Диастереомерлар бир-биридан физикавий хоссалари билан, баъзи ҳолларда эса химиявий хоссалари билан ҳам фарқланади.

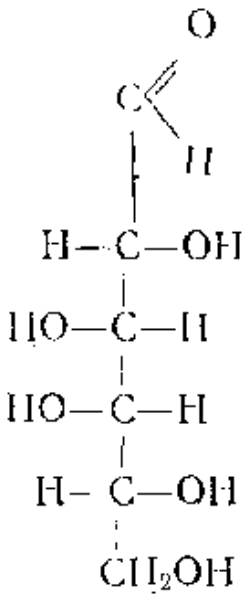
Бу стереоизомерлар Э. Фишер таклиф этган проекцион формулалар билан ифодаланади. *Э. Фишер формуласининг* афзаллиги шундаки, у жуда оддий ва тушунарлидир, лекин бу формула моддаларнинг ҳақиқий тузилишини ифодаламайди. Ҳар бир жуфт бир хил ном билан айтилади, лекин уларнинг олдига D- ва L- ҳарфи қўйилади. Масалан:



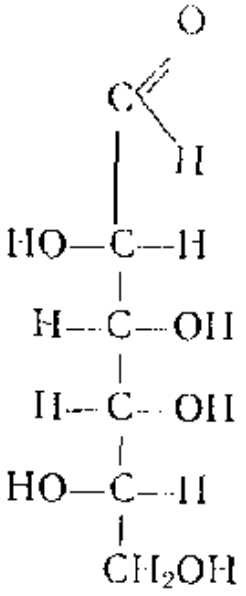
*D- глюкоза*



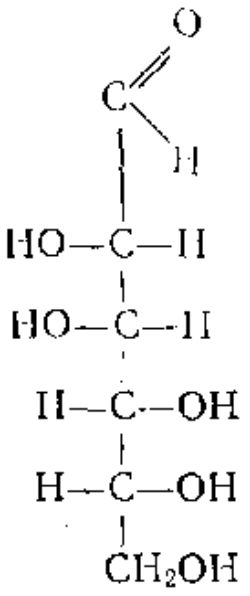
*L- глюкоза*



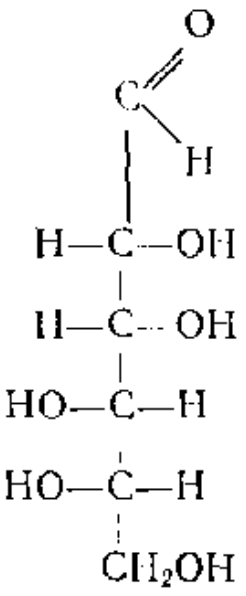
*D- галактоза*



*L- галактоза*

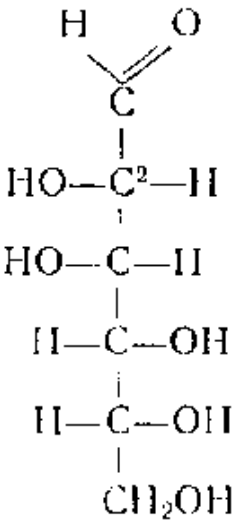


*D- маннноза*

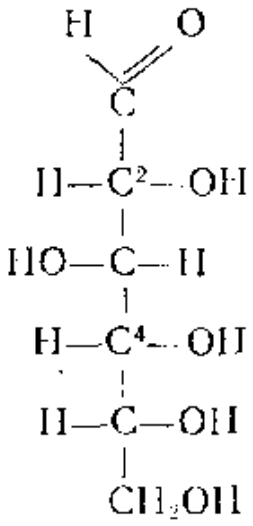


*L- маннноза*

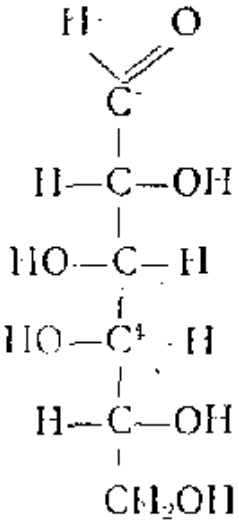
Моносахаридлар химиясида фақат битта углерод атомининг конфигурацияси билан фарқланадиган диастереомерлар эпимерлар деб аталади. Масалан, D-глюкоза ва D-маннноза С—2 нинг конфигурацияси бўйича эпимер моносахаридлардир. D-глюкоза билан D-галактоза эса С—4 нинг конфигурацияси бўйича эпимердирлар:



*D-маннноза*

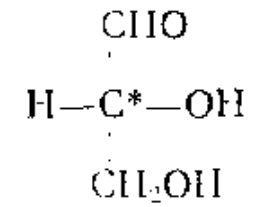


*D-глюкоза*

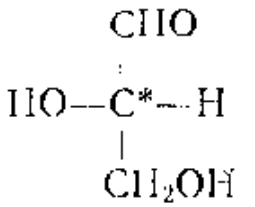


*D-галактоза*

Ҳозирги вақтда М. А. Розановнинг таклифи билан моносахаридлар конфигурация бўйича D ва L-қаторга бўлинади. Моносахаридларнинг конфигурацияси эса D-(+) ва L-(—)-глицерин альдегидининг конфигурациясига нисбатан аниқланади.

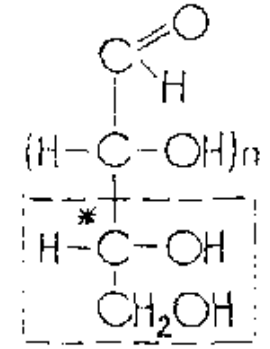


*D (+)-глицерин альдегид*

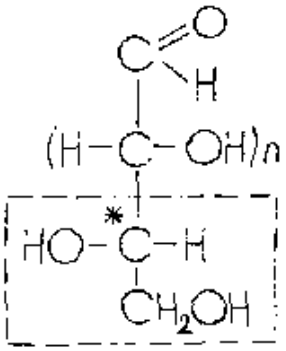


*L (—)-глицерин альдегид*

Охирги асимметрик углерод атоми ўнгга бурувчи D-глицерин альдегидининг конфигурациясига эга бўлган моносахаридлар D-қаторга, чапга бурувчи L-глицерин альдегидининг конфигурациясига эга бўлган моносахаридлар эса L-қаторга киритилади:

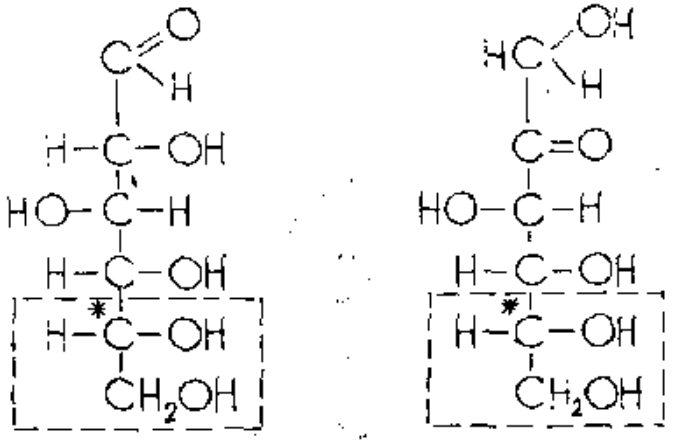


*D-қатор моносахариди*



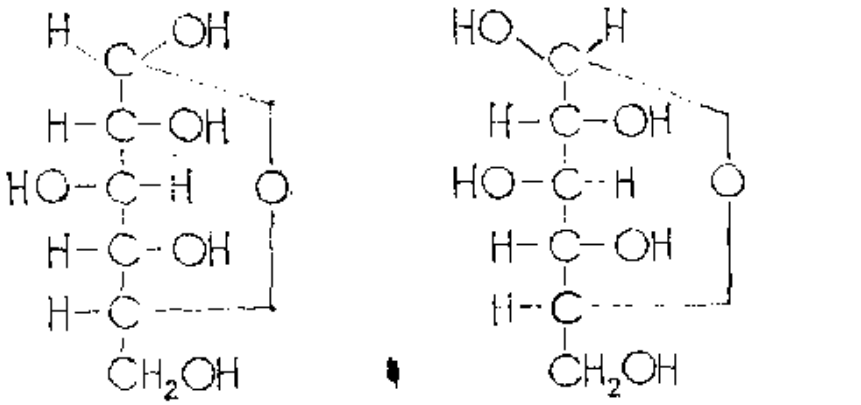
*L-қатор моносахариди*

Оптик активлик молекуланинг барча асиммстрик атомларидаги атомлар группасининг конфигурациясига боғлиқ бўлганлиги туфайли, моносахариднинг D- ёки L- қаторга мансублиги, унинг қутбланган нур сатҳини буриш белгиси ҳақида маълумот бера олмайди. Агар конфигурациядан ташқари буриш белгисини ҳам ифодалаш лозим бўлса, конфигурациядан сўнг буриш белгисини қавс ичига олиб ёзилади. Масалан:



*D(+)-глюкоза* *D(–)-фруктоза*

Агар моносахаридлар гликозид гидроксили тутган углерод атомининг конфигурацияси билан фарқланса, бундай диастереомерлар *аномерлар деб аталади*. Маълумки, *альдогексозаларда* гликозид гидроксили тутган углерод атоми С—1 бўлса, кетогексозаларда С—2 дир. Масалан, α-D (+)- глюкопираноза ва β-D(+)-глюкопиранозалар *бир-биридан фақат занжирдаги биринчи углеродда* жойлашган H ва OH ларнинг конфигурацияси билан фарқланади ва тегишли равишда α- ва β- аномерлар дейилади.



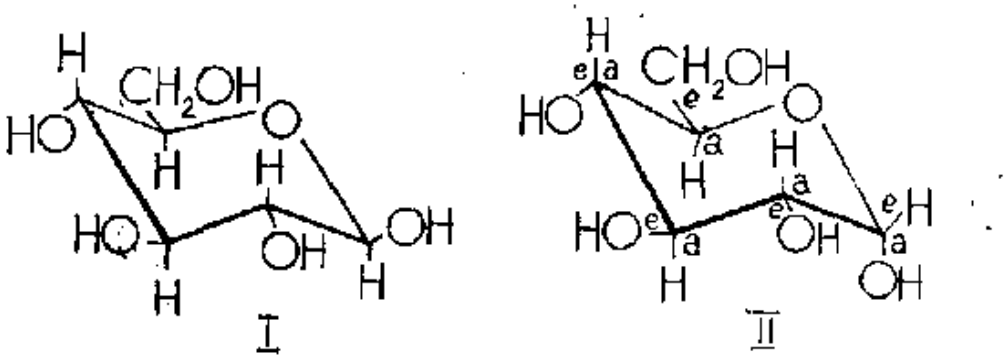
*α-D(+)-глюкопираноза α-аномер* *β-D(+)-глюкопираноза β-аномер*

Бу аномерлар бир-бирига нисбатан диастереомерлардир.

*XX асрнинг 50-йилларида углеводларнинг стереохимияси яна* ҳам ривожланди, шу вақтга келиб углеводларнинг конформациялари ўрганила бошланди. Табиийки, пиранозалар бир текисликда

жойлашган ҳалқалардир деган тасаввурлар олимларни қондира олмади, чунки шундай бўлганда, биринчидан, валент бурчаклар нормал (109° 28′) ҳолатдан анчагина фарқланар ва бундай ҳалқалар жуда катта ички кучланишга эга бўлар эди.

Моносахаридларнинг пираноза шаклларида олти аъзоли ҳалқа — тетрагидропиран ҳалқаси бўлганлиги учун уларда циклогександаги каби бир неча конформациялар бўлиши мумкин. Текширишлар пираноза ҳалқаси саккизта бирмунча тургун конформацияларда бўлиши мумкинлигини кўрсатди. Бу конформацияларнинг бир қисми *«қайиқ»*, қолган қисми эса *«кресло»* шаклига эга бўлади. Энг тургун ва шунинг учун ҳам энг кўп учрайдиган *«кресло»* шаклидаги конформациядир. *α*- ва *β*-глюкопиранозалар учун *«кресло»* шаклидаги қуйидаги икки хил конформацияни ёзиш мумкин:



I II

Маълумки, молекула таркибидаги катта функционал группалар иложи борича экваториал ҳолатда жойлашган конформацияга интилади, чунки бундай ҳолат энергетик жиҳатдан қулай бўлади. Шунинг учун юқорида ёзилган I конформация қулай, барқарор бўлиб, реал мавжуддир. II конформация нисбатан ноқулай конформациядир. Бу конформацияда катта группа (полуацетал гидроксил) аксиал ҳолатда жойлашган бўлиб, бу группа фақат кенгроқ, бўш жой олишга, яъни экваториал ҳолатга ўтишга интилади.

Ҳозирги вақтда моносахаридларнинг конформациясини аниқлашда химиявий тажрибалар билан бир қаторда янги физикавий усуллар, масалан ПМР-спектроскопия (протон-магнит резонанс) кенг қўлланилмоқда.

## Табиатда учраши ва олиниш усуллари

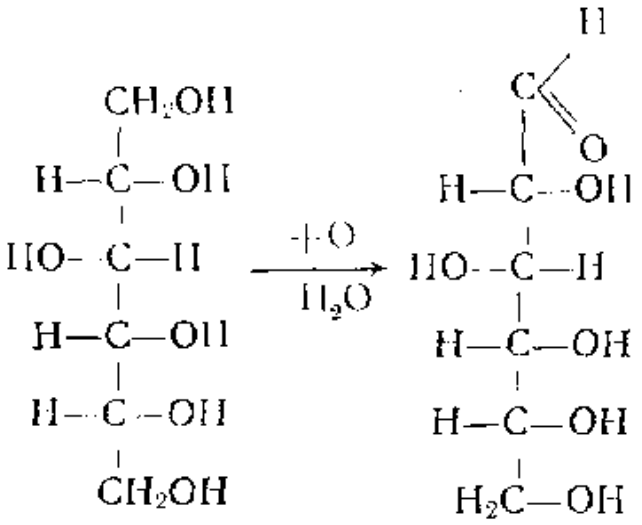
1. Моносахаридлар табиатда эркин ҳолатда ва бирикмалар ҳолида учрайди. Масалан, глюкоза узум ва бошқа мевалар таркибида кўп миқдорда эркин ҳолда учрайди, фруктоза эса глюкоза билан биргаликда асалда бўлади. Бироқ моносахаридларнинг нисбатан кўп қисми полисахаридлар таркибига киради.

Моносахаридларни олишда амалий аҳамиятга эга бўлган асосий манба полисахаридлар гидролизидир. Масалан, саноатда глюкоза крахмални гидролизлаш йўли билан олинади:

$$(C_6H_{10}O_5)_n + nH_2O \rightarrow nC_6H_{12}O_6$$

*крахмал* *глюкоза*

2. Моносахаридлар кўп атомли спиртларни қисман (чала) оксидлаш натижасида ҳам олинади. Масалан, олти атомли спирт — сорбитни қисман оксидлаш натижасида глюкоза олиш мумкин:

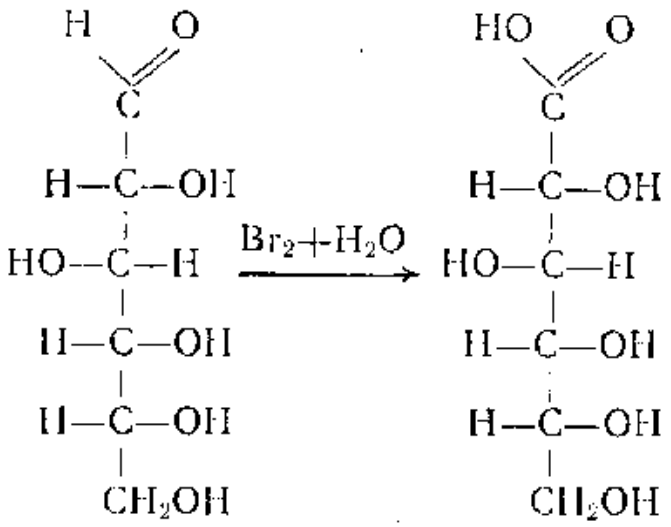


*сорбит* *глюкоза*

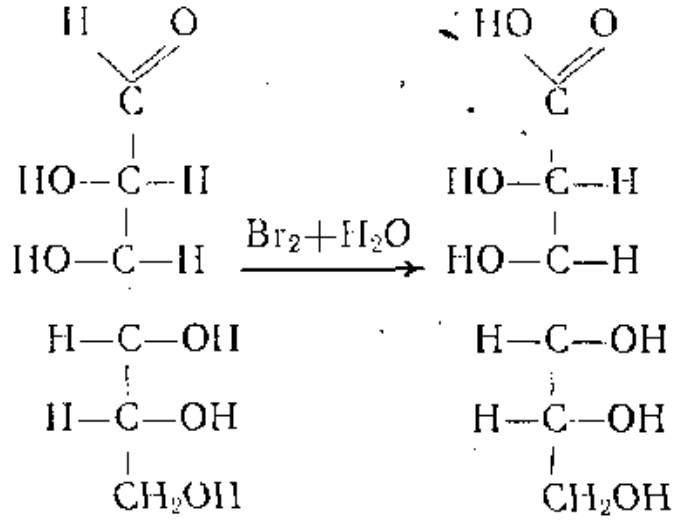
**Физикавий хоссалари.** Моносахаридлар кристалл моддалар бўлиб, кўпчилиги гигроскопик, *сувда яхши эрийди. Моносахаридлар*нинг эритмалари лакмусга нейтрал, ширин таъмга эга. Моносахаридлар спиртда ёмон, эфирда эса мутлақо эримайди. Моносахаридларнинг янги тайёрланган эритмалари мутаротация ҳодисасини беради.

**Химиявий хоссалари.** Маълумки, ҳар бир моносахарид эритмада ҳар хил таутомер шаклларда бўлади. Шунинг учун ҳам химиявий реакцияларда реакция шароитига ҳамда таъсир қилаётган реагентнинг табиатига қараб, моносахаридларнинг формуласи у ёки бу шаклда ифодаланади.

**1. Оксидланиш реакциялари.** Альдозалар гетерофункционал бирикмалар бўлиб, ўз молекуласида ҳам альдегид, ҳам гидроксил функционал группаларни сақлайди ва шунинг учун ҳам осон оксидланади. Бунда реакция шароитига қараб гликон, гликар ва гликурон кислоталар ҳосил бўлади. Альдозалар нейтрал муҳитда оксидланганда фақат альдегид группа оксидланиб, гликон кислоталар — полиоксикислоталар ҳосил бўлади. Ҳосил бўлган кислоталарни аташ учун моносахаридлар номидаги *-оза* қўшимчаси *-он* қўшимчасига алмаштирилади ва кислота сўзи қўшиб айтилади. Масалан, D- глюкоза бромли сув билан бўр ишторкида оксидланганда D- глюкон кислота, D- манноза оксидланганда эса D- маннон кислота ҳосил бўлади:



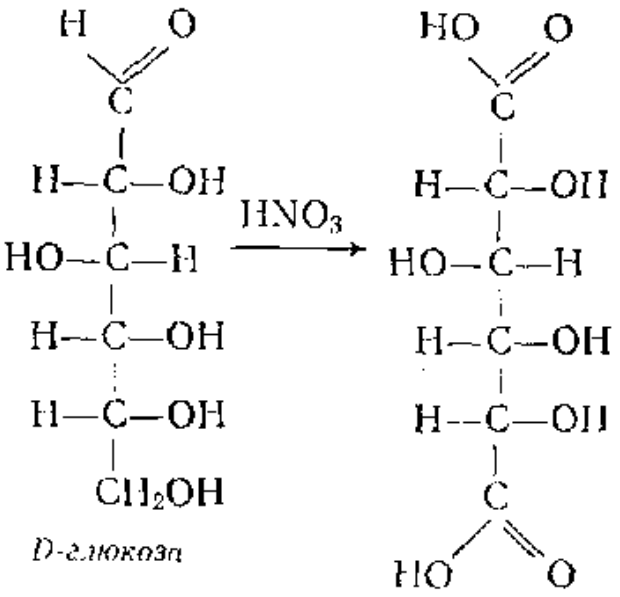

*D-глюкоза* *D-глюкон кислота*




*D-манноза* *D-маннон кислота*

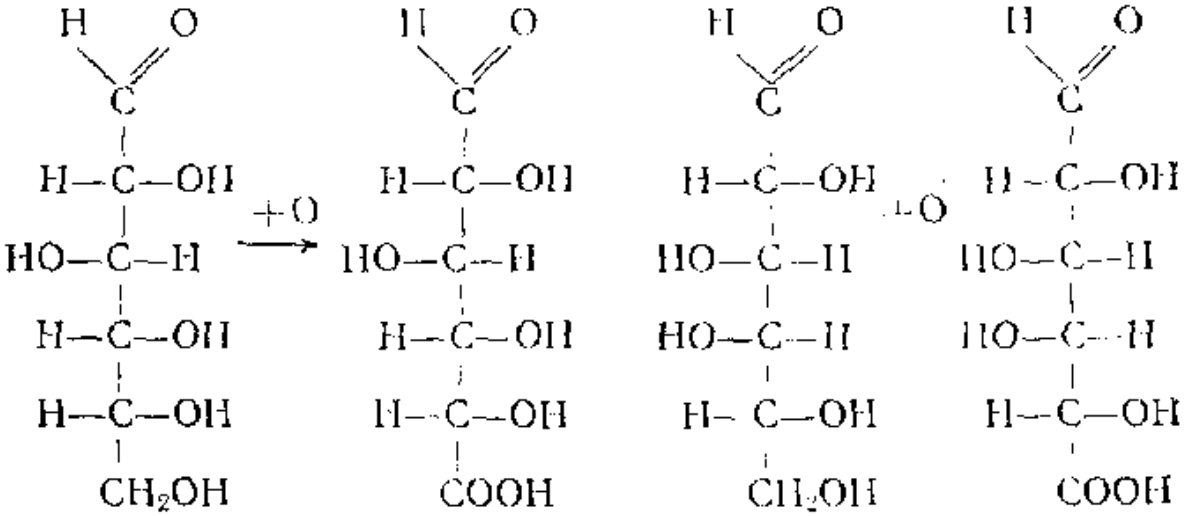
Реакция натижасида ажралаётган водород бромид бўр билан нейтралланади. Ҳосил бўлган глюкон кислотанинг кальцийли тузи медицинада кальций глюконат номи билан қўлланади.

Альдозалар кучли кислотали муҳитда оксидланганда альдегид группа билан бир қаторда бирламчи спирт гидроксил группа ҳам оксидланиб, икки асосли полиоксикислоталар—гликар кислоталар ҳосил бўлади. Масалан, D-глюкоза суюлтирилган нитрат кислота билан оксидланганда D-глюкар кислота (шакар кислота) ҳосил бўлади:




*D-глюкоза* *D-глюкар кислота*

Альдозаларнинг оксидланишини шундай олиб бориш мумкинки, бунда альдегид группа сақланиб қолади ва бирламчи спирт группа оксидланади. Ҳосил бўлган *полиоксиальдегидокислоталар гликурон кислоталар* (урон кислоталар) деб аталади. Уларни аташ учун альдозалардаги *оза* ўрнига *уронқўшимча қўйилади ва кислота* сўзи қўшиб ўқилади, масалан:



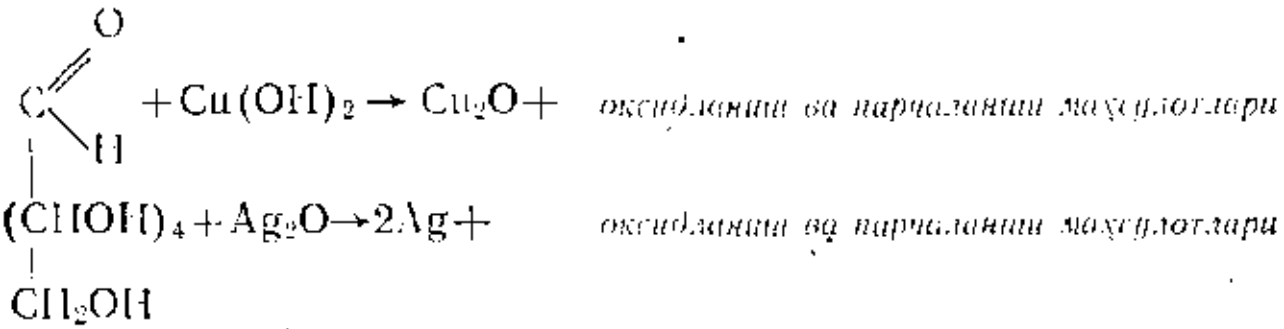

*D-глюкоза* *D-глюкурон кислота* *D-галактоза* *D-галактурон кислота*

Моносахаридларни тўғридан-тўғри оксидлаб гликурон кислоталар *олиш мумкин эмас. Уларни фақат альдегид группаси* «ҳимоя» қилинган моносахаридларни (масалан, гликозидларни) оксидлаб олиш мумкин. Сўнгра эса гидролизга учратиб соф гликурон кислота ҳосил қилинади.

Гликурон кислоталар ҳам моносахаридлар каби эритмада бир неча *таутомер шаклларда бўлади. Улар кўпгина табиий полисахаридлар*, масалан муколисахаридлар таркибига киради ва улардан гидролиз йўли билан олинади.

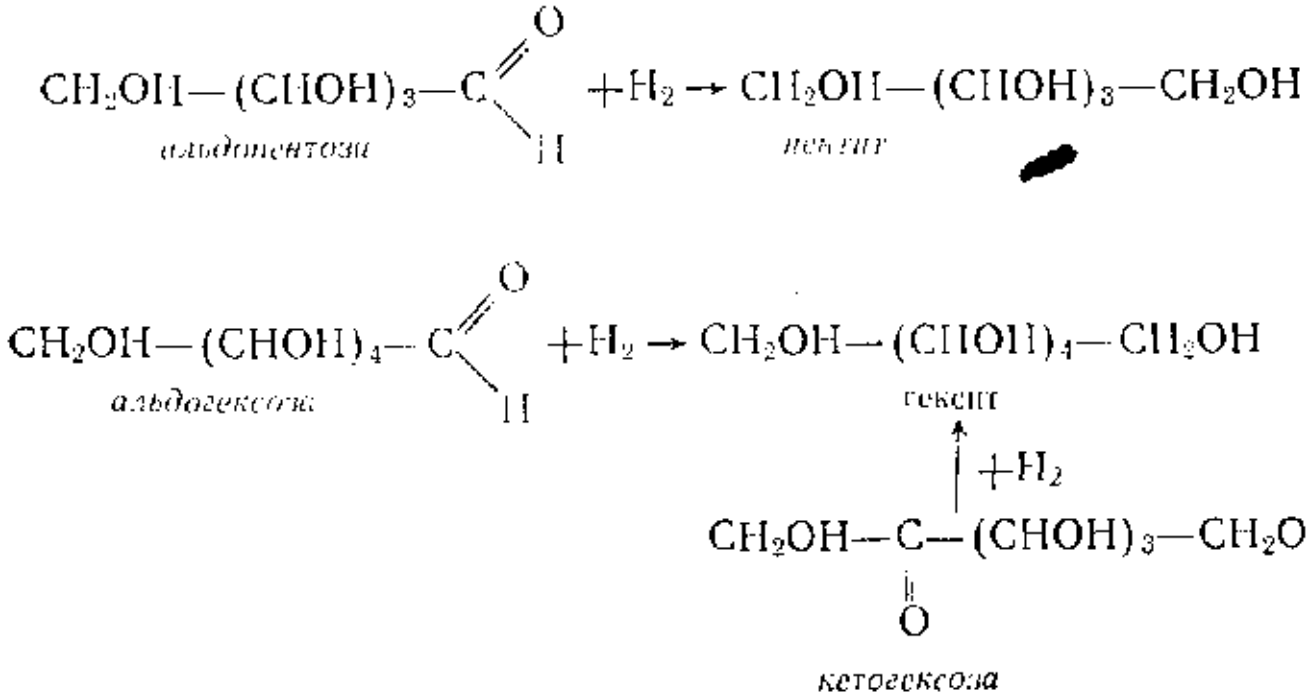
D-глюкурон кислота муҳим биологик аҳамиятга эга, чунки кўпчилик заҳарли моддалар глюкуронидлар ҳолида организмдан чиқариб юборилади.

Альдозалар молекуласида альдегид гуруҳ билан бирга бир неча гидроксил гуруҳларининг мавжудлиги туфайли уларнинг ишқорий муҳитда оксидланиши соф альдегидларнинг оксидланишидан бир оз фарқ қилади. Улар ишқорий муҳитда оксидланганда оксидланиш процесси билан бир вақтда углерод занжирининг парчаланишни ҳам содир бўлиб, бир қатор оксидланиш ва парчаланиш маҳсулотлари ҳосил бўлади. Масалан, глюкозага кумуш оксид ёки мис (II)-гидроксид каби кучсиз оксидловчилар таъсир эттирилса, оксидланиш-қайтарилиш процесси содир бўлиб, металл ҳолидаги кумуш ёки мис (I)-оксид ажралиб чиқади ҳамда бир қатор оксидланиш ва парчалаш маҳсулотлари ҳосил бўлади:

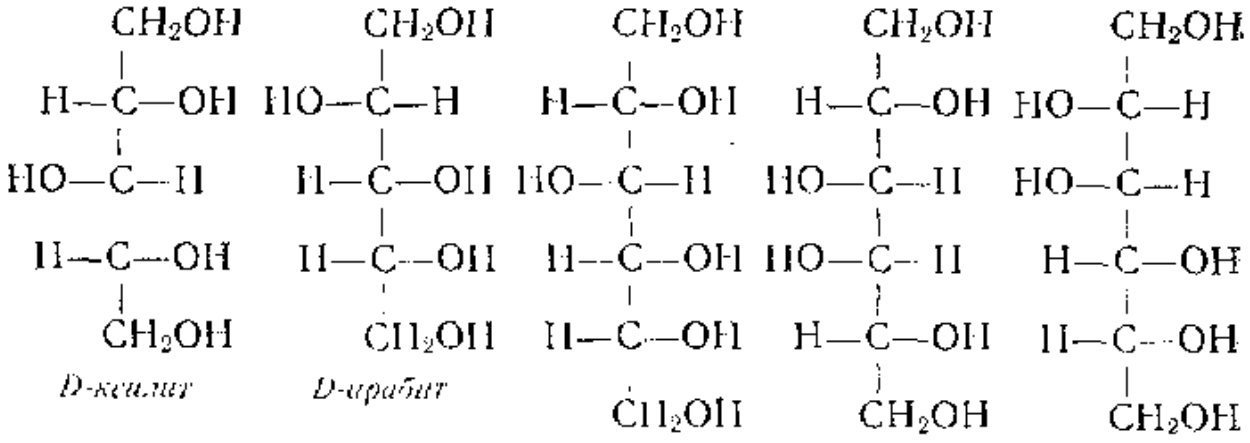



Моносахаридларнинг кумуш оксиди ва мис (II)-гидроксиди билан реакцияси уларни аниқлаш ва миқдорий анализ қилишда қўлланилади.

**2. Қайтарилиш реакциялари.** Моносахаридлар натрий амальгамаси, алюминий амальгамаси ёки активланган каталитик водород таъсирида кўп атомли спиртларга айланади. Бунда пентозалар — пентитларни, гексозалар гекситларни ҳосил қилади:

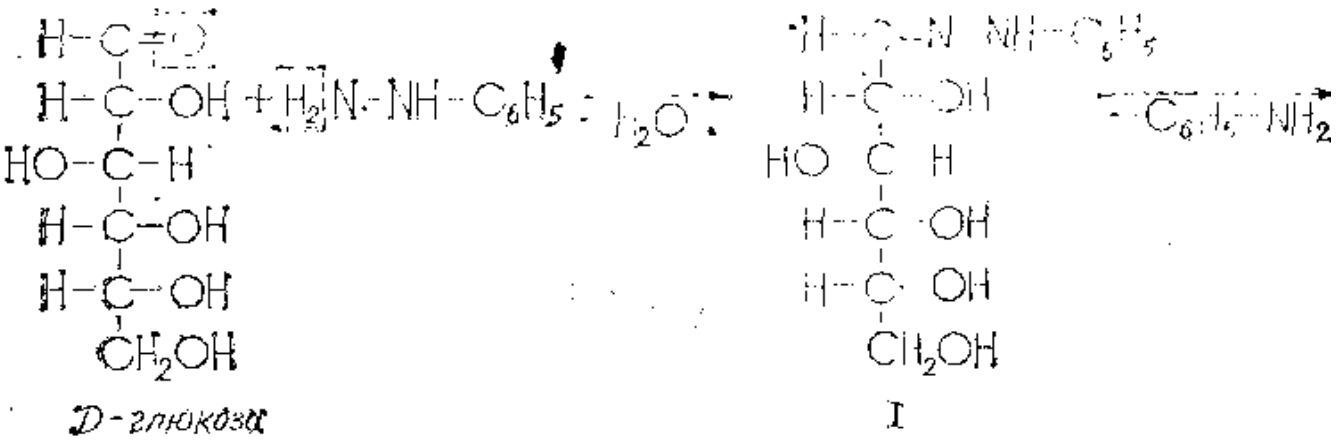


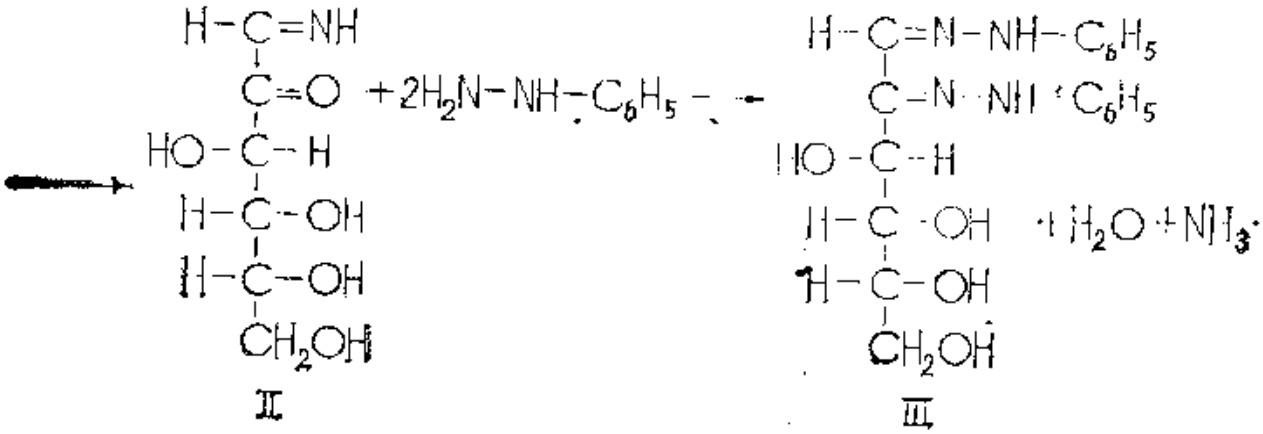
Арабинозага тўғри келган пентит — а р а б и т, ксилозага тўғри келган пентит — ксилит, глюкозага тўғри келган гексит — с о р б и т, галактозага тўғри келган гексит — д у л ь ц и т, манноза тўғри келган гексит — м а н н и т деб аталади:




Маълумки, инсон қонида ҳамавақт 0,08 дан 0,11% гача глюкоза сақланади. Баъзи бир патологик ҳолатларда, масалан, қандли диабетда глюкозанинг қондаги миқдори ошиб кетади ва ҳатто сийдикда ҳам глюкоза пайдо бўлади. Табиийки, бундай ҳолларда беморнинг глюкоза ва глюкоза сақлаган моддаларни истеъмол қилиши ман этилади ёки чекланади. Қандли диабет касаллигида беморларга сахароза ўрнига ксилит ёки сорбит тавсия этилади.

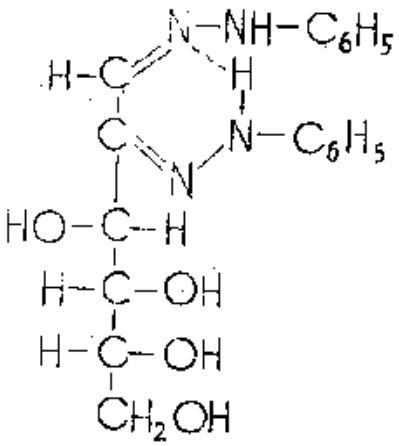
**3. Озазонларнинг ҳосил бўлиши.** Моносахаридлар фенилгидразин билан реакцияга киришиб, сувда ёмон эрийдиган кристалл моддалар — о з а з о н л а р ҳосил қилади. Озазонларнинг ҳосил бўлиши бир неча босқичда боради. Биринчи босқичда фенилгидразин моносахариднинг альдегид группасига таъсир этиб, сувда эрувчан фенилгидразон (I) ҳосил қилади. Иккинчи босқичда ҳосил бўлган фенилгидразон имипокетон (II) ва анилинга парчаланади. Ниҳоят, имипокетон (II) икки молекула фенилгидразин билан реакцияга киришиши натижасида моносахариднинг биринчи ва иккинчи углерод атомига фенилгидразин қолдиқлари бирикади ва *озазон* (III) ҳосил бўлади.





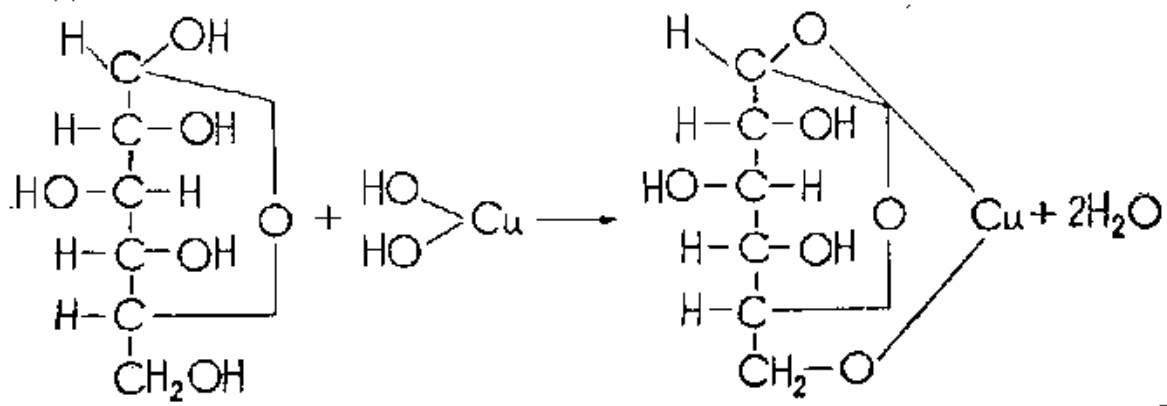
II III

Озазон ҳосил бўлиш реакциясининг механизми академик *М. М. Шемякин томонидан таклиф этилган ва изотоп (азотнинг оғир изотопини қўллаш) усули билан тасдиқланган.* Озазонларда водород боғланиш тутган турғун олти аъзоли циклик ҳалқа мавжуддир. Озазон ҳосил бўлиш реакциясида моносахаридларнинг фақат биринчи ва иккинчи углерод атомлари иштирок этиши шу билан тушунтирилади.



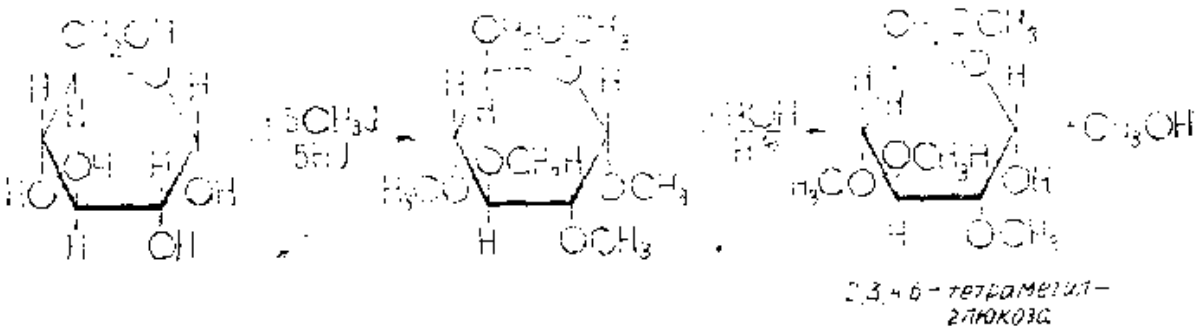
Қайта кристалланган озазонлар муайян суюқланиш температурасига эга. Озазон ҳосил бўлиш реакциясидан шакарларни аниқлаш ва бу моддаларнинг чинлигини билишда, шунингдек уларни аралашмалардан ажратиб олишда кенг фойдаланилади.

4. **Спирт гидроксилларининг реакциялари.** а) Моносахаридлар кўп атомли спирт бўлгани учун улар мис (II)-гидроксиднинг ҳаво ранг чўкмасини эритиб кўк рангли эритма — мис сахарат ҳосил қилади:



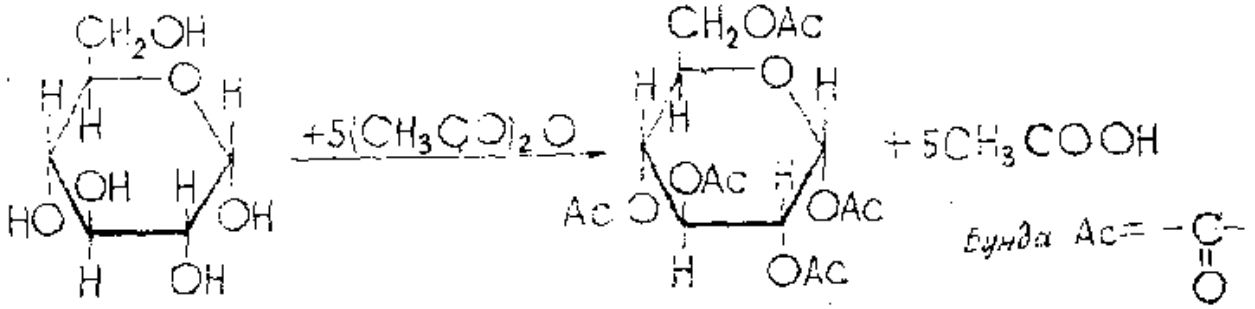
Мис сахаратнинг ҳосил бўлиш реакцияси шакарларнинг миқдор анализида қўлланади.

б) Моносахаридларнинг спирт группаларидаги водород атомларини радикалларга алмаштириш мумкин, бунда оддий эфирлар ҳосил бўлади. Масалан, глюкозадаги спирт гидроксилларнинг водород атомларини метил группаларга алмаштирилса 2, 3, 4, 6- тетраметилглюкоза ҳосил бўлади:



2,3,4,6 – тетраметил – глюкоза

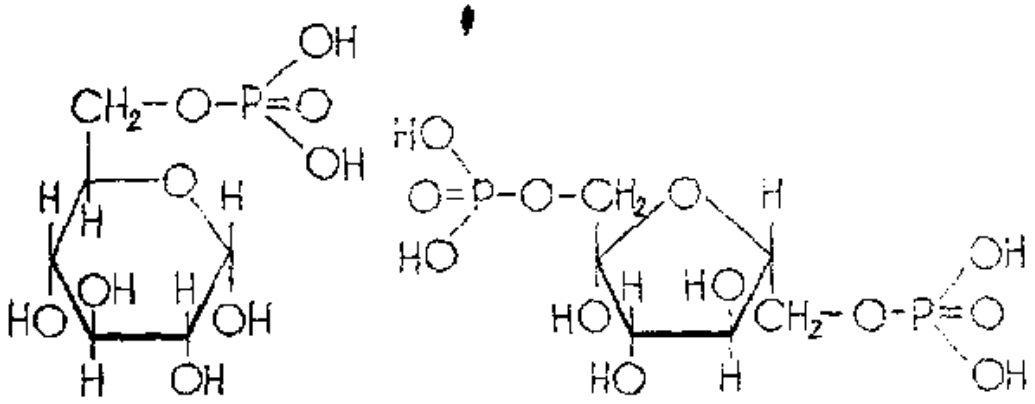
в) Моносахаридлар таркибидаги гидроксил группаларнинг водородлари кислота қолдиқлари билан алмашиниб, мураккаб эфирлар ҳосил қилади. Масалан, глюкоза сирка ангидрид таъсирида пентаацетил глюкозага ўтади:



α-D (+)- глюкопираноза

Пентаацетил- глюкопираноза

Моносахаридларнинг мураккаб эфирларидан уларнинг моно- ва дифосфат эфирлари, масалан глюкоза- 6- фосфат ва фруктоза-1, 6-дифосфат ва бошқалар муҳим аҳамиятга эга.

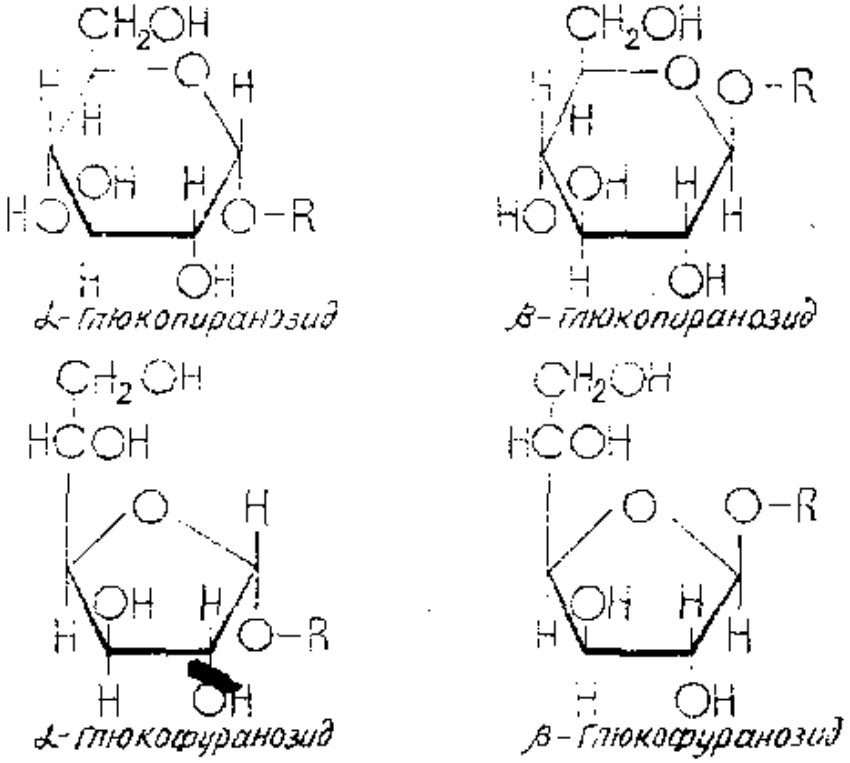


Глюкоза – 6 – фосфат

Фруктоза -1,6 – дифосфат

*Улар углеводларнинг бижғиши ҳамда биосинтезида оралиқ* маҳсулот ҳисобланади. Фотосинтез процесси углеводлар фосфат эфирларининг ўзгаришидан иборат эканлиги яқинда тасдиқланди. Ниҳоят, шакарларнинг айрим фосфатлари бир қатор коэнзимлар, нуклеин кислоталар ва нуклеопротеидлар молекулаларида компонент сифатида сақланади.

5. **Гликозидларнинг ҳосил бўлиши.** Моносахаридларнинг циклик шаклларига қуруқ водород хлорид иштирокида спирт таъсир эттирилса полуацетал гидроксилининг водород атоми радикалга алмашиниб, гликозид ҳосил бўлишини илгари кўриб ўтган эдик (466-бетга қ.). Гликозидлардаги шакар қолдиғи пираноза ёки фураноза шаклида ҳамда α- ва β- аномерлар ҳолида бўлиши мумкин. Масалан:




Глюкоза гликозидлари **глюкозидлар**, галактоза гликозидлари эса **галактозидлар** деб аталади ва ҳоказо. Гликозидлар ҳайвонот, айниқса, ўсимлик дунёсида кенг тарқалган бўлиб, *физиологик актив моддалардир. Табиий гликозидлар кислоталар* ёки энзимлар таъсирида гидролизланганда моносахарид ҳам агликонга парчаланади.

Табиий гликозидлар таркибидаги агликонларнинг табиатига қараб бир неча группага бўлинади. Масалан, фенолгликозидлар, антрахинон, флавон, антоциан, стерин, цианофор гликозидлар ва ҳоказо. Фенолгликозидларга мисол қилиб **арбутинни** кўрсатиш мумкин. У гидролизланганда глюкоза ва икки атомли фенол — гидрохинон ҳосил бўлади:

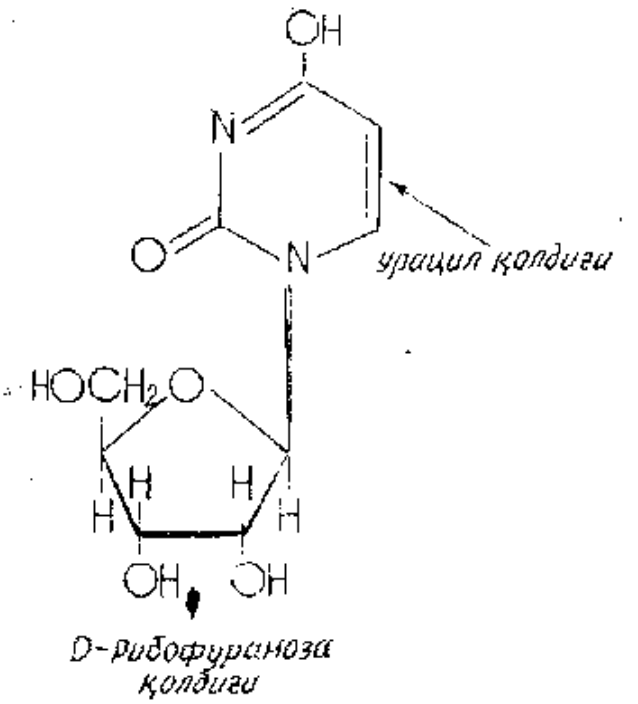
$$C_6H_{11}O_5—O—C_6H_4—OH + HOH \rightarrow C_6H_{12}O_6 + HO—C_6H_4—OH$$

*глюкоза* *гидрохинон*

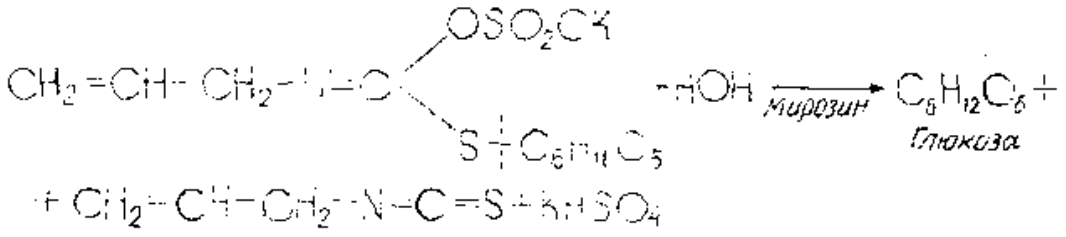
Цианофор гликозидларга а м и г д а л и н мисол бўла олади. Амигдалин кислоталар таъсирида гидролизланганда икки молекула глюкоза, бензой альдегид ҳамда водород цианид ҳосил бўлади:

$$C_{20}H_{27}O_{11}N + 2H_2O \rightarrow \underset{\text{глюкоза}}{2C_6H_{12}O_6} + \underset{\substack{\text{бензой}\\ \text{альдегид}}}{C_6H_5-C\begin{matrix}=O\\ -H\end{matrix}} + HCN$$

Юқорида баён этилган арбутин ва амигдалин О-гликозидлардир, чунки бу бирикмаларда моносахарид қолдиги билан агликон *кислород атоми орқали боғлангандир. Моносахарид қолдиғи* агликон билан яна азот орқали ёки олтингугурт орқали боғланган бўлиши мумкин. Бундай гликозидлар тегишли равишда N-гликозидлар ёки S-гликозидлар деб юритилади. N-гликозидларга мисол қилиб у р и д и н н и кўриб чиқиш мумкин. Уридин химиявий тузилиши жиҳатидан β, N-урацилрибозид бўлиб, унда углевод компоненти сифатида D-рибоза, агликон ролида эса урацил иштирок этади:



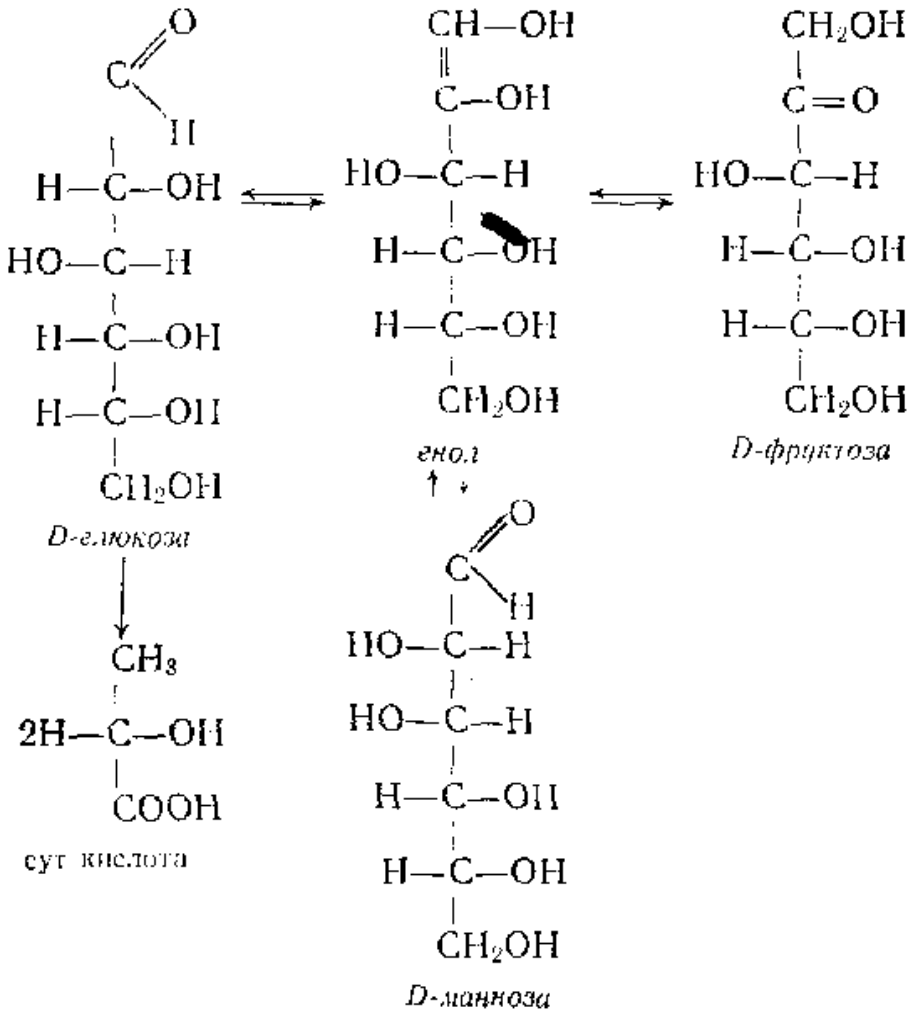

S-гликозидлар яна т и о г л и к о з и д л а р деб аталади. Тиогликозидлар кислоталар ёки энзимлар таъсирида осон гидролизланади. Улар таркибидаги агликон олтингугурт сақлайди ва ана шу олтингугурт орқали агликон моносахарид қолдиғига бирикади. S-гликозидларнинг намояндаси сифатида с и н и г р и н билан танишамиз. Синигрин хантал ёғида сақланади. У энзим м и р о з и н таъсирида глюкоза, калий бисульфат ва аллилизотиоцианатга парчаланади:



*Аллилизотиоцианат*

Доривор ўсимликлардан олинадиган ва медицинада қўлланадиган кўпгина доривор моддалар гликозидлар типида тузилган.

6. **Моносахаридларга ишқорларнинг таъсири.** Моносахаридлар ишқорлар таъсирида ўзгаришга учрайди. Масалан, суюлтирилган ишқорлар совуқдаёқ D-глюкозани қисман D-манноза ва D-фруктозага айлантиради. Худди шу каби D-фруктоза D-глюкоза ва D-маннозага, D-манноза эса D-глюкоза ва D-фруктозага айланади:



*D-глюкоза* ⇌ *енол* ⇌ *D-фруктоза*

*енол* → *D-манноза*

сут кислота

Оралиқ маҳсулот сифатида ҳосил бўлган енол учала моносахаридларнинг ҳар биридан ҳосил бўлиши ва уларнинг ҳар бирига осонлик билан ўтиши мумкин.

Концентрланган ишқор эритмаси таъсирида моносахаридлар парчаланади. Глюкоза суюлтирилган ишқорлар эритмасида қайнатилганда, асосан, сут кислота ҳосил бўлади.

7. **Моносахаридларнинг бижғиши.** Бижғиш — мураккаб процесс бўлиб, бунда моносахаридлар микроорганизм ҳосил қиладиган ферментлар таъсирида бижғийди. Ҳосил бўладиган маҳсулотларнинг номига қараб моносахаридларнинг бижғиши бир неча турга бўлинади:

а) спиртли бижғиш;
б) сут кислотали бижғиш;
в) лимон кислотали бижғиш;
г) мой кислотали бижғиш.

Бижғишнинг биринчи уч тури номлари қайд этилган моддаларни олишда кўриб ўтилган эди. Мой кислотали бижғиш махсус ферментлар иштирокида боради ва бунда мой кислота ҳосил бўлади:

$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2H_2 + 2CO_2 + CH_3-CH_2-CH_2-COOH$$

Бижғиш процесси фақат кундалик ҳаётда эмас, балки саноатда ҳам катта аҳамият касб этади ва кенг қўлланилади.

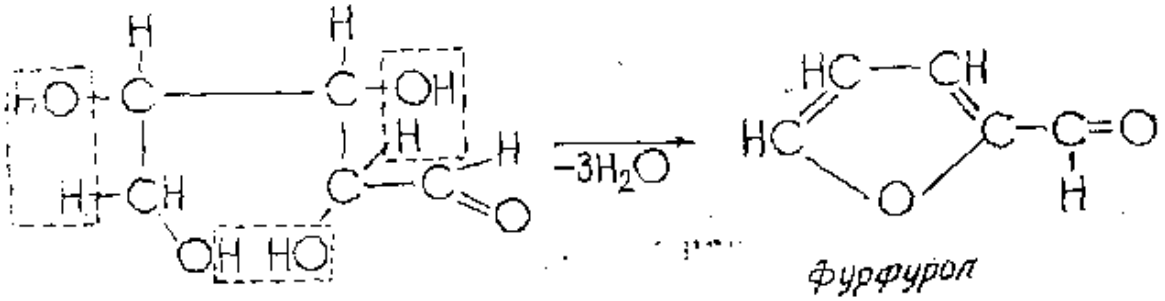
## Айрим намояндалари

**Пентозалар** $C_5H_{10}O_5$ табиатда асосан бирикма ҳолида полисахарид пентозанлар $(C_5H_8O_4)_n$ ҳамда ўсимлик ва ёғоч елими таркибида бўлади. Пентозанлар ёғоч, похол ва шу кабилар таркибида анчагина миқдорда (10—25%) сақланади.

Пентозалар асосан пентозанларни суюлтирилган минерал кислоталар иштирокида гидролиз қилиб олинади:

$$(C_5H_8O_4)_n + nH_2O \rightarrow nC_5H_{10}O_5$$

Пентозалар моносахаридлар учун хос бўлган барча реакцияларни беради. Бижғиш реакцияси бундан мустасно бўлиб, пиво ва вино ачитқилари пентозаларни бижғитмайди. Пентозалар учун умумий бўлган характерли реакция — фурфуролнинг ҳосил бўлиш реакциясидир. Реакция суюлтирилган хлорид ёки сульфат кислота билан қиздириш орқали олиб борилади:

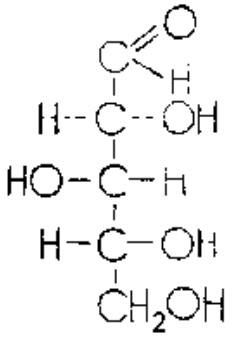



Фурфурол

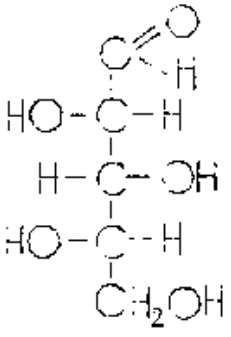
**Фурфурол** — рангсиз суюқлик, у анилин билан конденсирланиб қизил рангли ўзига хос маҳсулот беради.

D- **ксилоза, D- рибоза** ва **L- арабинозалар** пентозаларнинг муҳим намояндалари ҳисобланади.

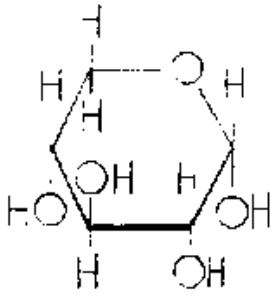
**D- ксилоза** (ёғоч шакари) ёғоч, похол, буғдой сомони ёки кунгабоқар шелухаси таркибидаги ксиланларни — $(C_5H_8O_4)_n$ гидролизланиши натижасида ҳосил қилинади. Табиий D(+)- ксилоза кристалл модда бўлиб, 143°С да суюқланади.



*D(+)- ксилоза*

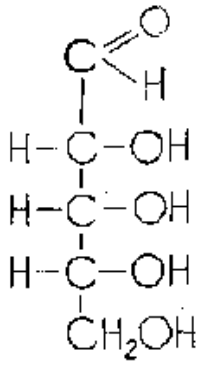


*L(-) ксилоза*

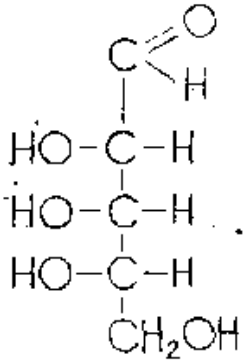


*α-D(+)-ксилопираноза*

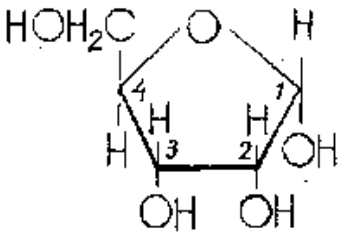
**D- рибоза** қолдиқлари гоят катта биологик роль ўйновчи оқсил ядроси — нуклеопротеидлар, нуклеин кислоталари ва бошқа баъзи бир моддалар таркибига киради.



*D- Рибоза*

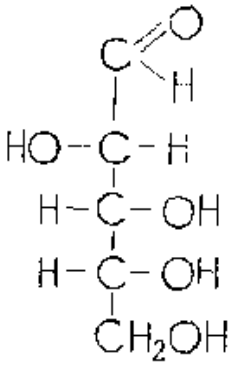


*L- Рибоза*

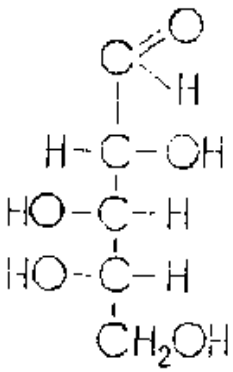


*α- D(+)-Рибофураноза*

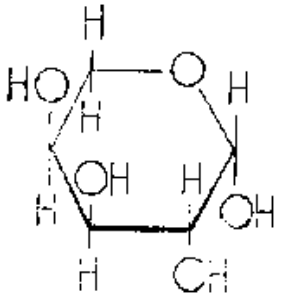
**L- арабиноза** — пентозаларнинг муҳим намояндаси бўлиб, гуммиарабика ёки араб елими таркибига киради ва ундан гидролиз усули билан олинади. L- арабиноза 160°С да суюқланадиган модда. У эритмада бошқа моносахаридлар каби очиқ ва циклик шаклда бўлади:



*D(-) -Арабиноза*



*L(+) - Арабиноза*



*α- L(+)Арабопиранозa*

Арабиноза сувли эритмасининг солиштирма бурувчанлиги $[\alpha]_D = +105{,}5°$.

**Гексозалар.** Гексозалардан энг муҳимлари- D- глюкоза, D- галактоза, D- манноза, D- фруктоза ва L- сорбозалар билан танишамиз.

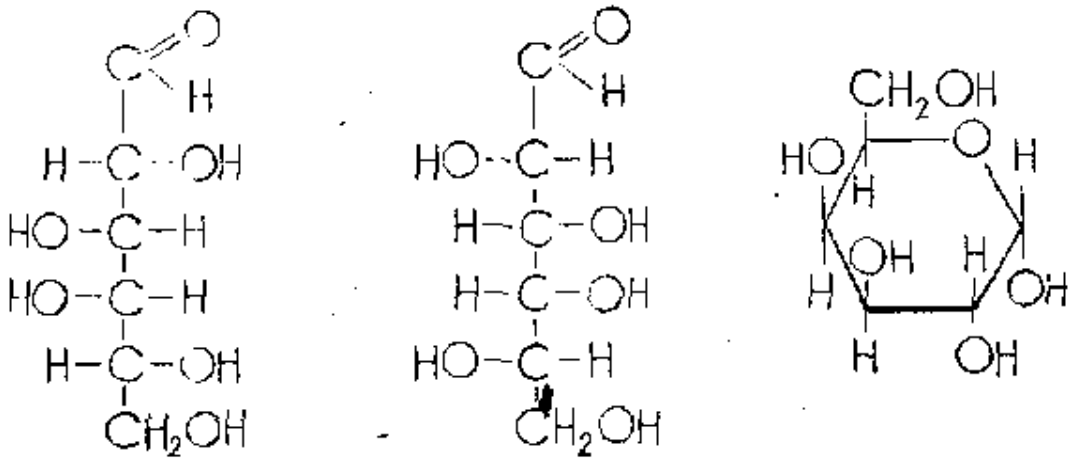
**D- глюкоза** (узум шакари ёки декстроза) эркин ҳолда фақат ўсимликларда эмас, балки ҳайвонлар организмида ҳам учрайди. Глюкоза, шунингдек, лавлаги шакари, сут шакари таркибига киради; крахмал, гликоген ва целлюлозалар каби юқори молекуляр полисахаридлар эса ўзаро ҳар хил усулда бириккан глюкоза қолдиқларидан иборат.

Глюкозанинг тузилиши ва саноатда олинишини аввал кўриб ўтган эдик. Сувда қайта кристаллашиб тозаланган α- глюкоза кристалланиш температурасига боғлиқ ҳолда сувсиз ёки кристаллогидрат ҳолида бўлиши мумкин. Сувсиз глюкоза (α- изомер) 146°С да суюқланади.

Агар глюкоза пиридинда кристалланса β- изомер ҳосил бўлади.

Медицинада соф глюкоза эритмалар ҳолида баъзи бир касалликларда қонга юбориш учун, шунингдек таблеткалар ишлаб чиқаришда ишлатилади.

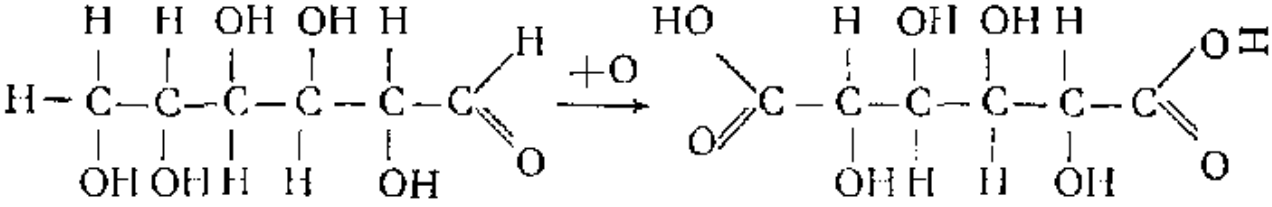
**D- галактоза —** глюкозанинг табиатда кенг тарқалган фазовий изомеридир. У глюкозадан фақат тўртинчи углеродлаги атомлар группасининг жойланиши билан фарқланади:



*D(+)-Галактоза* *L(-)-Галактоза* *α-D(+)-галактопираноза*

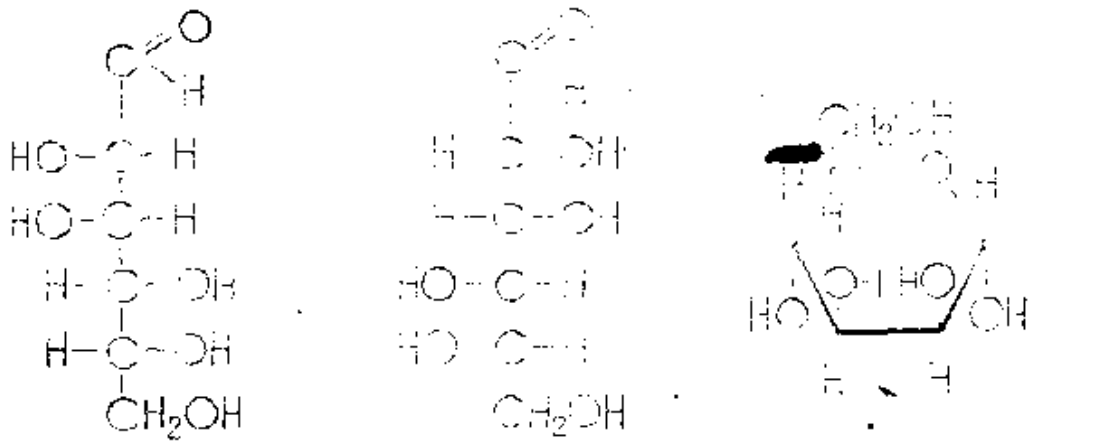
D- галактоза сут шакарининг гидролизланиши натижасида D- глюкоза билан бирга ҳосил бўлади. У яхши кристалланган учун бу аралашмадан осон ажратиб олинади. Сувсиз галактоза 165,5°С да суюқланади. Мувозанатланган эритмада D- галактозанинг солиштирма бурувчанлиги $[\alpha]_D^{20} = +81°$ га тенг.

Галактозанинг характерли реакцияси — нитрат кислота билан оксидланиб, сувда ёмон эрийдиган, оптик актив бўлмаган икки асосли шиллиқ кислотани ҳосил қилишидир.



*D-галактоза* *шиллиқ кислота*

**D-манноза** — глюкозанинг фазовий изомери бўлиб, ундан фақат иккинчи углероддаги атомлар группасининг жойланиши билан фарқланади:



*D(+)-Манноза* *L(−)-Манноза* *α-D(+)-Маннопиранноза*

Манноза қолдиқлари тош ёнғоқ полисахаридларининг тузилишида иштирок этади. Манноза қолдиқлари яна айрим пальмалар меваси таркибида бўлади. Шу полисахаридларнинг гидролизида яхши унум билан манноза ҳосил бўлади. Мувозанатланган эритмада D-маннозанинг солиштирма бурувчанлиги $[\alpha]_D^{20} = +14{,}25°$

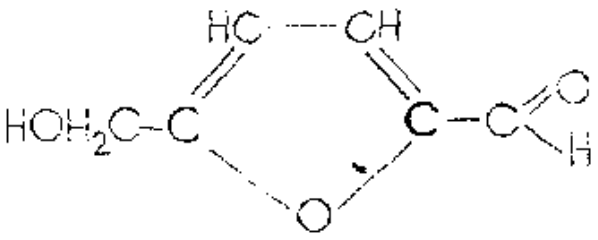
**D-фруктоза** (мева шакари, левулоза) нинг тузилишини аввал кўриб ўтган эдик. У ширин мевалар, қамиш шакари (сахароза) ва асал таркибида глюкоза билан биргаликда учрайди. Фруктоза айрим ўсимликларда учрайдиган полисахарид — инулин таркибига ҳам киради ва асосан уни гидролизлаб олинади.

D-фруктоза одатдаги шароитда $2C_6H_{12}O_6 \cdot {}^1/_2 H_2O$ таркибли кристалл ҳосил қилади ва 102—104°С да суюқланади. У шакардан анча ширин бўлиб, мутаротация ҳодисасига учрагач, қутбланиш текислигини чапга буради. Шу туфайли уни л е в у л о з а деб ҳам аталади. Мувозанатланган сувли эритмада D-фруктозанинг солиштирма бурувчанлиги $[\alpha]_D^{20} = -92°$ га тенг.

D-фруктоза ва D-глюкоза билан фенилгидразин бир хил озазон ҳосил қилади. Фруктоза озазонининг ҳосил бўлиши глюкоза озазони ҳосил бўлишидан фақат айрим босқичларининг тартиби билангина фарқланади.

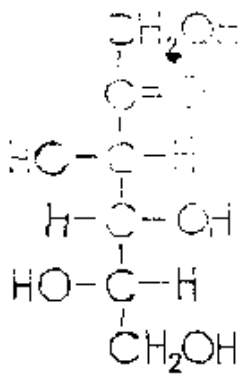
Фруктозани бошқа моносахаридлардан ажратиб турадиган характерли реакция — С е л и в а н о в реакциясидир: фруктоза эритмасини кучли хлорид кислота ва резорцин иштирокида қиздирилса, эритма тезда интенсив тўқ қизил рангга бўялади.

Фруктоза реакция шароитида оксиметилфурфуролга ўтади. Оксиметилфурфурол эса резорцин билан конденсатланиб, рангли модда ҳосил қилади:

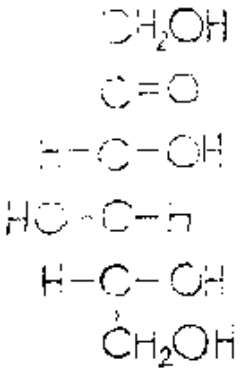


*Оксиметилфурфурол*

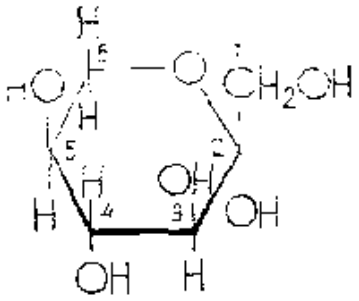
**L-Сорбоза** — кетогексоза бўлиб, фруктозанинг фазовий изомеридир. У фруктозадан бешинчи углерод атомидаги атомлар группасининг жойланиши билан фарқланади ва L-қаторга киради:



*L – сорбоза*



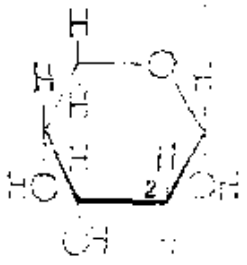
*D – сорбоза*



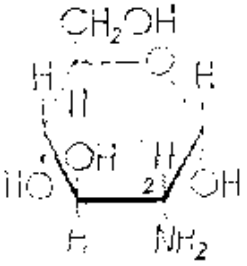
*α-L(–)-сорбопираноза*

L-сорбоза кўп атомли спирт — D-сорбитни бактерияларнинг баъзи бир турлари ёрдамида оксидлаш билан ҳосил қилинади. L-сорбоза — 165°С да суюқланадиган кристалл модда, унинг солиштирма бурувчанлиги $[\alpha]_D^{20} = -43{,}2°$. С витамини синтезида муҳим оралиқ маҳсулот ҳисобланади.

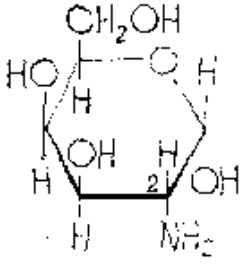
**Дезоксимоносахаридларнинг муҳим намояндаларига** 2-дезоксирибоза, 2-дезокси-2-аминоглюкоза (*глюкозамин*) ва 2-дезокси-2-аминогалактоза (галактозамин) лар киради.



*2-дезокси-D-рибоза*



*2-дезокси-2-амино-глюкоза ёки глюкозамин ёки хитозамин*

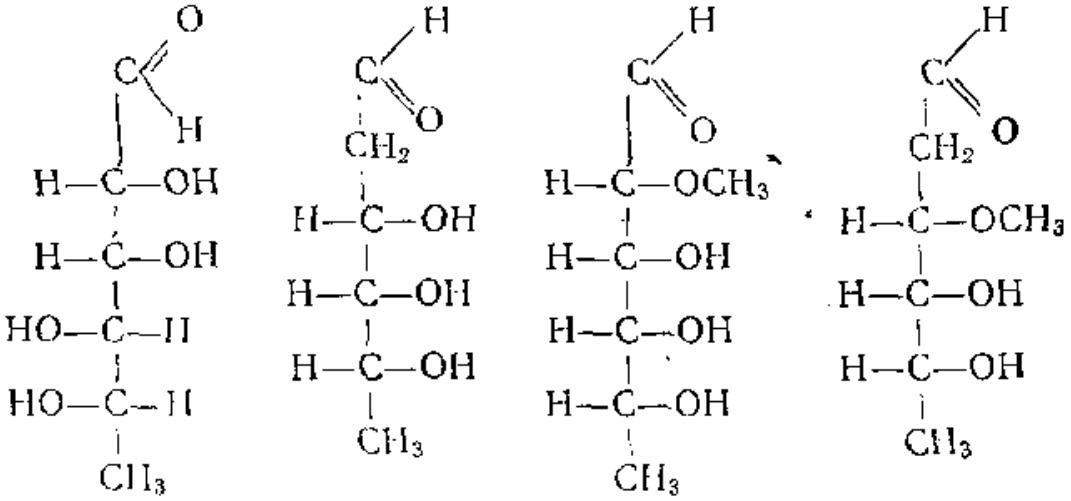


*2-дезокси-2-амино-галактоза ёки галактозамин ёки хондрозамин*

2-дезокси-D-рибоза қолдиқлари ғоят катта биологик роль ўйновчи нуклеопротеидлар, нуклеин кислоталари ва бошқа баъзи бир моддалар таркибига киради.

Глюкозамин ва галактозаминлар аминошакарлар туркумига киради. Аминошакарлар — спирт гидроксили аминогруппага алмашинган монозалар ҳосилаларидир. Глюкозамин қолдиғи **хитин** деб аталувчи полисахарид таркибида, галактозамин қолдиғи эса тоғай таркибига кирувчи полисахаридлар таркибида учрайди. Аминошакарлар кучли асос хоссага эга ва кислоталар билан яхши кристалланадиган тузлар ҳосил қилади.

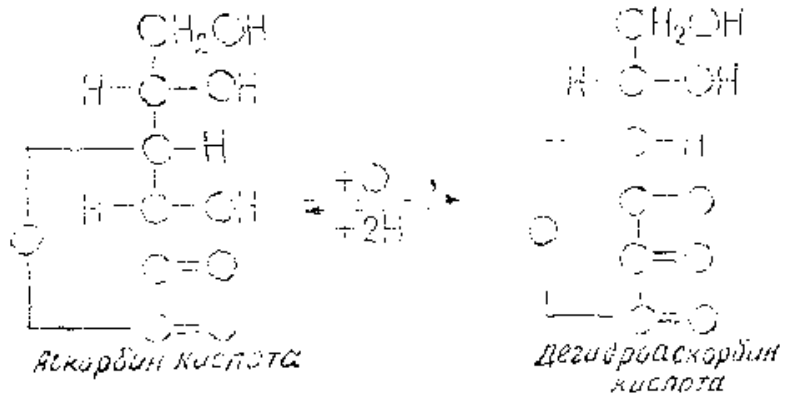
**Метилпентозалар.** Метилпентозалар намояндаларидан L-рамноза, D-дигитоксоза, D-дигиталоза ва D-цимарозалар энг муҳимлари ҳисобланади:



*L-рамноза* *D-дигитоксоза* *D-дигиталоза* *D-цимароза*

Метилпентозалар — бешинчи углерод атомидаги водород метил группага алмашинган пентозалардир. Улардан D-дигитоксоза ва D-цимароза 2-дезоксишакарларга киради, чунки улар молекуласидаги иккинчи углерод атомида бошқа моносахаридларда бўлган оксигруппа йўқ. D-дигиталозадаги иккинчи углероднинг ва D-цимарозадаги учинчи углероднинг гидроксил группалари метилланган. Бу метилпентозалар табиий юрак гликозидларининг таркибига киради.

**Аскорбин кислота ёки С витамини.** Аскорбин кислота табиатда



*Аскорбин кислота* *Дегидроаскорбин кислота*

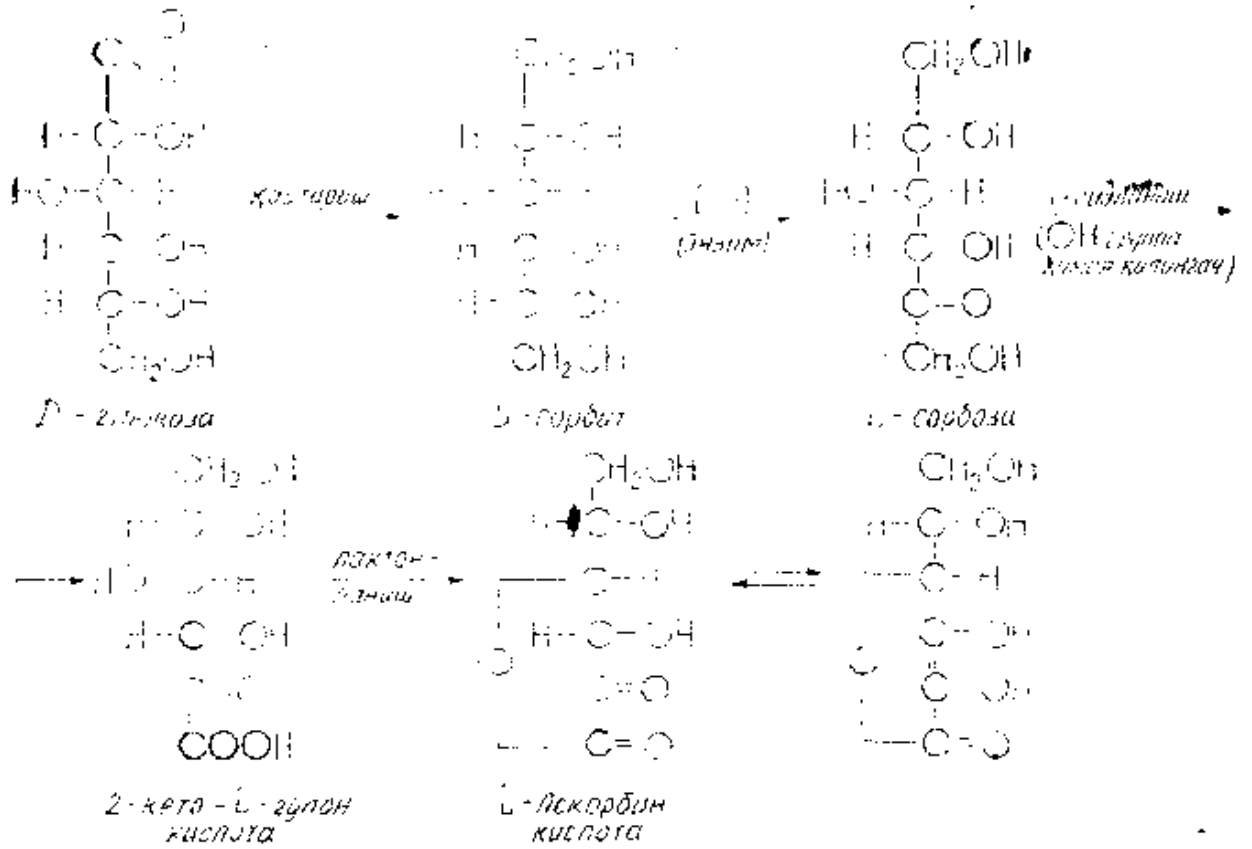
кенг тарқалган модда бўлиб, инсон ва ҳайвонлар организми учун жуда зарур моддадир. У барча меваларда, сабзавотларда, лимон, апельсин ва наъматакларда бўлади. Инсон организми учун бир сутқада 50 мг ва ундан ортиқ С витамини керак.

Истеъмол қилинаётган овқатда аскорбин кислота етишмаса киши цинга касали билан оғрийди, унинг инфекцион касалликларга турғунлиги камаяди.

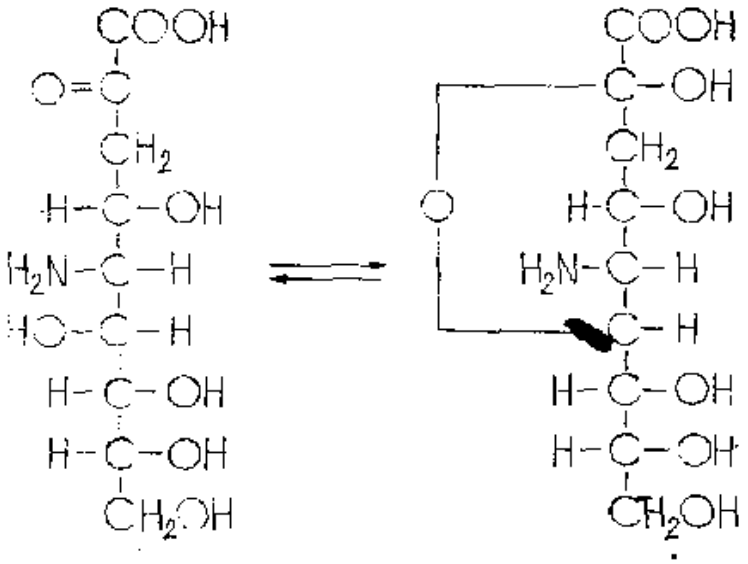
Аскорбин кислота — 190°С да суюқланадиган кристалл модда, сувда яхши эрийди, кучли қайтарувчи. Енол гидроксиллардан бирининг диссоциланиши ҳисобига аскорбин кислота кислотали хоссага эга.

Аскорбин кислотанинг энг муҳим химиявий хоссаларидан бири унинг кучли қайтарувчилигидир. У оксидланганда дегидроаскорбин кислотага ўтади ва бу кислота яна тезда қайтарилиб, аскорбин кислота ҳосил бўлади.

Ҳозирги вақтда аскорбин кислота саноатда D-глюкозадан кўплаб миқдорда олинади. Бу синтез саноат миқёсида микробиологик синтездан фойдаланишга мисол бўла олади. Бу синтез жараёнида сорбитнинг L-сорбозагача оксидланиши микроорганизмлардаги энзим таъсирида амалга оширилади.




**Нейрамин кислота** 1941 йилда миядан ажратиб олинган. У кўп функционал бирикма бўлиб, полисахаридларга ўхшаш нейрамин кислота очиқ занжирли ва циклик шаклларда мавжуд бўлади:



Табиатда нейрамин кислота, одатда, N- ва O- ацил ҳосилалар ҳолида учрайди. Ацил, яъни кислота қолдиғи сифатида сирка ва гликол кислоталари қолдиқлари бириккан бўлади. Ана шундай ацилнейрамин кислоталар умумий ном билан **сиал кислоталар** дейилади. Сиал кислоталар кўпгина мураккаб моддаларнинг, жумладан қон ва тўқималарнинг специфик моддалари бўлган гликопротеинларнинг структур бирликлари кўринишида учрайди. Сиал кислоталар сутнинг баъзи бир олигосахаридларида учрайди, нерв импульсларини ўтказишда иштирок этадиган мия ганглиозидларининг таркибига киради.

## МУРАККАБ УГЛЕВОДЛАР ЁКИ ПОЛИСАХАРИДЛАР. ПОЛИОЗАЛАР

Гидролизланганда оддий углеводлар ҳосил қила оладиган углеводлар мураккаб углеводлар ёки полисахаридлар дейилади. Мураккаб углеводларнинг умумий молекуляр формуласи $C_mH_{2n}O_n$

Барча полисахаридлар гликозид типида тузилган бўлиб, уларни моносахаридларнинг икки ва ундан ортиқ молекуласидан бир ёки бир неча молекула сув тортиб олиниши натижасида ҳосил бўладиган оддий углеводлар ангидриди деб қараш мумкин.

Полисахаридлар ўз навбатида шакарсимон полисахаридлар (олигосахаридлар) билан шакарсимон бўлмаган полисахаридларга бўлинади.

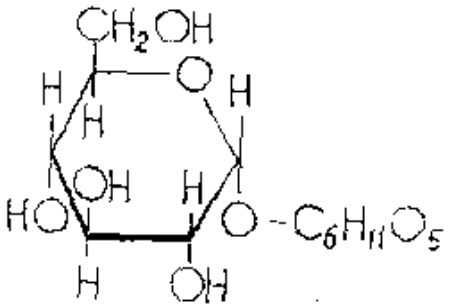
### ШАКАРСИМОН ПОЛИСАХАРИДЛАР

Шакарсимон полисахаридлар ёки олигосахаридлар жумласига молекуласи олтитагача моносахарид қолдиғидан ташкил топган углеводлар киради. Шакарсимон полисахаридларнинг иккинчи номи — олигосахаридлар (грекча о л и г о с — кўп бўлмаган) шундан келиб чиққан. Олигосахаридлар бир қанча хоссаларига кўра оддий углеводларга анча яқин туради. Масалан, олигосаха-

ридлар сувда осон эриб, чин молекуляр эритмалар ҳосил қилади, кўп ҳолларда улар ширин таъмга эга, яхши кристалланади.

Гидролизланганда ҳосил бўладиган моносахаридлар молекуласининг сонига қараб олигосахаридлар дисахаридларга, трисахаридларга, тетрасахаридларга, пентасахаридларга ва гексасахаридларга бўлинади. Буларнинг энг аҳамиятлиси дисахаридлар ёки биозалардир.

**Дисахаридлар.** Гидролиз қилинганда ҳар бир молекуласи икки молекула моносахаридга парчаланадиган олигосахаридлар дисахаридлар дейилади. Дисахаридлар $C_{12}H_{22}O_{11}$ умумий формула билан ифодаланади. Улар гликозидлар типи бўйича тузилган бўлиб, ундаги агликон ролини иккинчи молекула моносахарид ба-



жаради. Дисахаридлар гликозидлар типида тузилганлиги учун осон гидролизланади. Натижада, бир хил ёки икки хил моносахарид молекуласи ҳосил бўлади. Масалан, дисахарид мальтоза гидролизланганда икки молекула D-глюкоза, сахароза гидролизланганда эса D-глюкоза билан D-фруктоза ҳосил бўлади:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + HOH \xrightarrow[\text{фермент}]{H^+} C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$$

*сахароза* *D-глюкоза* *D-фруктоза*

Дисахаридлар ҳосил бўлишида биринчи моносахарид донмо ўзининг полуацетал гидроксили билан қатнашади, иккинчи моносахарид молекуласи эса ё полуацетал гидроксили билан, ёки бошқа бирорта спирт гидроксили билан қатнашади.

Иккала молекула моносахаридларнинг полуацетал гидроксиллари иштирок этиши натижасида ҳосил бўлган дисахаридларнинг молекуласида альдегид группага осон ўта оладиган группировка йўқ. Бундай дисахаридлар альдегидларга хос реакцияларни намоён қилмайди, оксим ва гидразонлар ҳосил қилмайди, цианид кислотани бириктириб олмайди. Шунинг учун ҳам бундай дисахаридлар **қайтармайдиган дисахаридлар** деб аталади. Бундай дисахаридларга сахароза мисол бўлади.

Агар дисахаридлар молекуласи ҳосил бўлишида битта моносахарид молекуласи полуацетал гидроксили, иккинчи моносахарид молекуласи эса спирт гидроксили билан қатнашса, бундай дисахаридлар молекуласида альдегид группага осон ўта оладиган эр-

кин гликозид гидроксили бўлади. Бундай дисахаридлар мутаротацияга эга, альдегидларга хос бўлган реакцияларга киришади, оксим, озазон ҳосил қилади, фелинг суюқлиғини осон қайтаради, «кумуш кўзгу» реакциясини беради. Шунинг учун бундай дисахаридлар **қайтарувчи дисахаридлар** дейилади. Мальтоза, лактоза, *целлобиоза* ва *генциобиоза* шу **группа дисахаридларга киради.**

Дисахаридлар молекуласида бир нечта озод спирт гидроксиллари мавжуд бўлгани учун кўп атомли спиртларнинг хоссаларини қайтаради — мис гидроксидини эритиб кўк рангли эритма ҳосил қилади, осон метилланади ва ацетилланади.

Қуйида биз дисахаридларнинг айрим вакиллари билан танишиб чиқамиз.

## Айрим намояндалари

**Мальтоза** ёки **солод шакари.** Мальтоза крахмалга солод (ундирилган буғдой майсаси) таркибидаги диастаза ферменти таъсир эттирилганда ҳосил бўлади, шунинг учун у солод шакари деб ҳам юритилади.

$$(C_6H_{10}O_5)_n + H_2O \xrightarrow[диастаза]{солод} C_{12}H_{22}O_{11}$$

*крахмал* — *мальтоза*

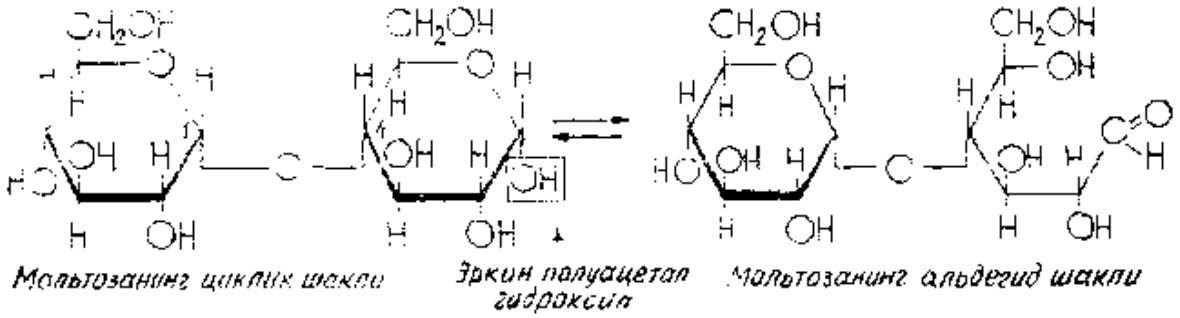
Мальтоза гидролизланганда икки молекула глюкозага парчаланади:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \rightarrow 2C_6H_{12}O_6$$

*мальтоза* — *α-D- глюкоза*

Мальтоза қайтарувчи дисахаридлар группасига киради, чунки фелинг суюқлиғини қайтаради, «кумуш кўзгу» реакциясини беради, фенилгидразин билан фенилгидразон ҳосил қилади. Бу ҳол *мальтоза молекуласида осонликча альдегид группасига ўта оладиган* битта эркин полуацетал гидроксил борлигини кўрсатади.

Мальтоза тузилишини аниқлаш учун **мукаммал метиллаш** усулидан фойдаланилган. Натижада, мальтоза молекуласидаги икки глюкоза қолдиғини боғловчи кислород кўприкчаси биринчи α-глюкоза қолдиғидаги биринчи углерод атомини иккинчи α-глюкоза қолдиғидаги тўртинчи углерод атоми билан боғлаши аниқланган:



*Мальтозанинг циклик шакли* — *Эркин полуацетал гидроксил* — *Мальтозанинг альдегид шакли*

Ҳосил бўлган боғ α- 1, 4- глюкозид боғ деб юритилади.

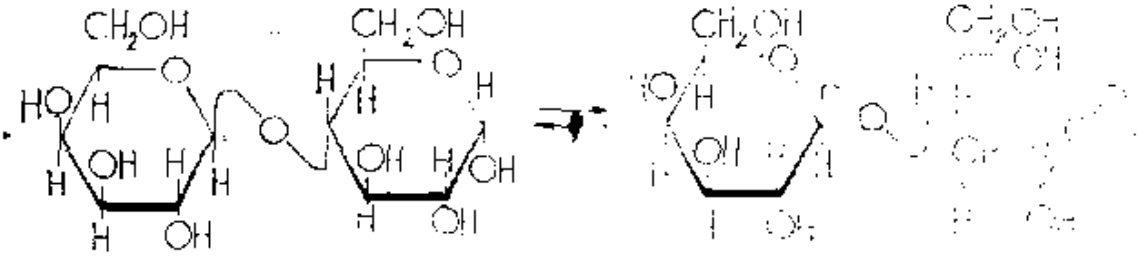
Мальтоза сувли эритмадан ёки сув ва спирт аралашмасидан бир молекула сув билан кристалланади: $C_{12}H_{22}O_{11}\cdot H_2O$. Кристаллогидрат кескин суюқланиш температурасига эга эмас. Мальтозанинг сувдаги эритмаси қутбланиш текислигини ўнгга буради. *Унинг ширинлиги қамиш шакари ширинлигининг тахминан* 0,6 улушини ташкил этади (бир хил концентрацияда). Мальтоза вино ва пиво ишлаб чиқариш саноатида оралиқ маҳсулот ҳисобланади.

**Сут шакари ёки лактоза.** Бу дисахариднинг номи уни сутдан олиниши туфайли келиб чиққан (латинча lactum — сут). У сигир сути таркибида 4—5,5%, аёллар сутида 5,5—8,4% бўлади. Лактоза гидролизланганда глюкоза ва унинг изомери галактоза ҳосил бўлади:

$$C_{12}H_{22}O_{11}+H_2O\rightarrow C_6H_{12}O_6+C_6H_{12}O_6$$

*лактоза* α-*глюкоза* β-*галактоза*

Лактоза қайтарувчи дисахаридларга киради, чунки унинг молекуласида эркин полуацетал гидроксил группаси бор. Мукаммал *метиллаш усули билан олиб борилган тадқиқотлар бу полуацетал* гидроксил группа глюкоза қолдигига тааллуқли эканлигини ҳамда β-шаклдаги галактоза қолдиғининг биринчи углерод атоми глюкоза қолдиғининг тўртинчи углерод атоми билан кислород кўприкчаси орқали боғланганлигини кўрсатди. Демак, лактоза молекуласида иккита моносахарид қолдиги β-1, 4-гликозид боғи орқали боғланган. Шундай қилиб, лактоза галактоза глюкозиди, яъни β-галактозидоглюкозадир. Эритмада лактозанинг таутомер шакллари ўзаро мувозанатда бўлади:



*Лактозанинг циклик шакли* *Лактозанинг очиқ занжир шакли*

Лактоза эритмаси қутбланиш текислигини ўнгга буради. Унинг солиштирма бурувчанлиги $[\alpha]_D = +52{,}2°$.

Лактоза бошқа шакарлардан гигроскопик эмаслиги билан фарқланади, шунинг учун шакар билан осон гидролизланувчи дори сақловчи бирор хил порошок тайёрлаш лозим бўлса лактоза ишлатилади.

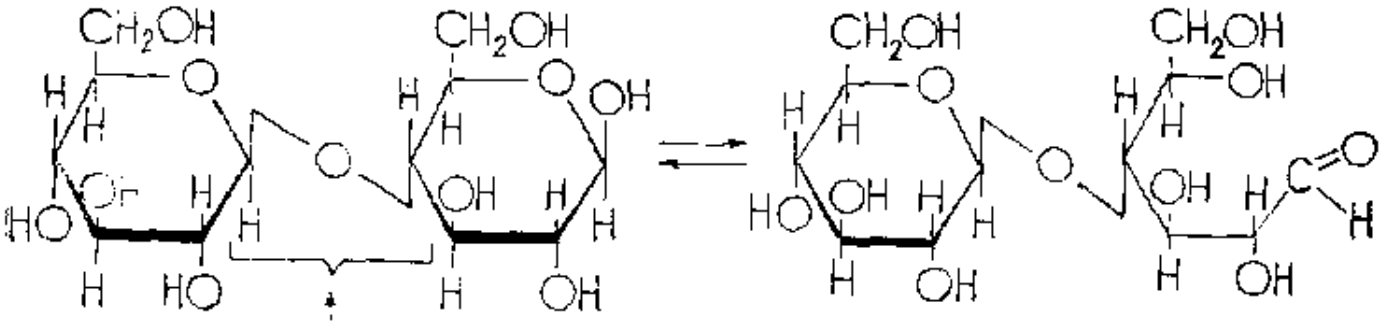
Лактозанинг аҳамияти ғоят катта, чунки у муҳим озуқа модда бўлиб, одам ва сут эмизувчи ҳайвонларнинг ўсаётган организми учун *айниқса зарур.*

**Целлобиоза.** Целлобиоза гидролизланганда икки молекула β-D-глюкоза ҳосил бўлади:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \xrightarrow[ферм.]{H^+} 2C_6H_{12}O_6$$

*целлобиоза* — *β-D-глюкоза*

Целлобиозанинг ўзи целлюлозанинг гидролизланишидан ҳосил бўлади. Целлобиоза молекуласида β-D-глюкоза қолдиқлари ўзаро β-1,4-глюкозид боғи орқали боғланган:

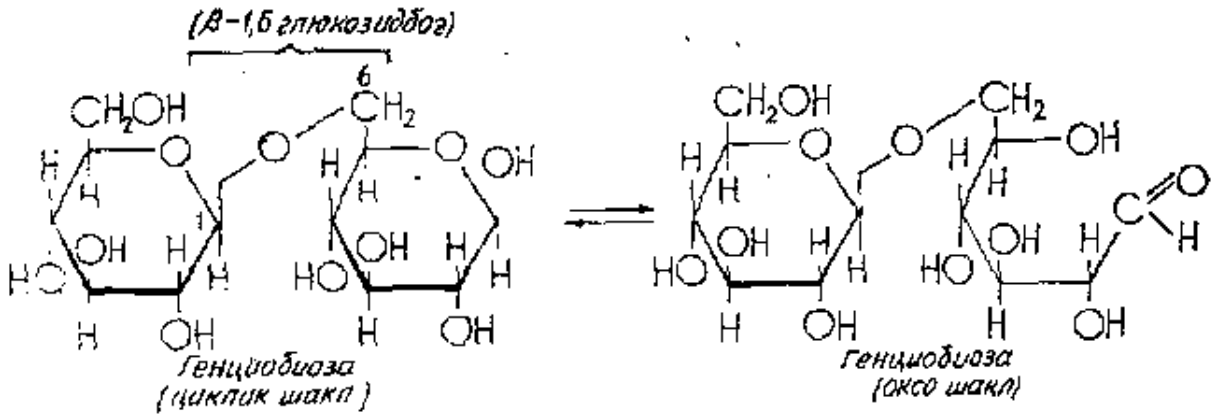


*β-1,4-Глюкозид боғ*

Целлобиоза мальтоза каби қайтарувчи дисахариддир, табиатда кўп тарқалган.

**Генциобиоза**. Генциобиозанинг тузилиш формуласи билан ароматик альдегидлар мавзусида танишган эдик. Генциобиоза молекуласидаги икки молекула β-D-глюкоза қолдиқлари ўзаро β-1,6-глюкозид боғи орқали боғланган.

Генциобиоза қайтарувчи дисахаридларга киради, чунки унинг молекуласида эркин полуацетал гидроксил группаси бор. Шу туфайли у цикло-оксо таутомерияга учрайди:



*(β-1,6 глюкозидбоғ)*

*Генциобиоза (циклик шакл)* — *Генциобиоза (оксо шакл)*

Генциобиоза 190—195°С да суюқланади, унинг эритмаси қутбланиш текислигини ўнгга буради. Генциобиозанинг солиштирма бурувчанлиги $[\alpha]_D^{20} = +9{,}8°$

**Сахароза** (қамиш шакари ёки лавлаги шакари) ўсимликлар дунёсида жуда кенг тарқалган. У қанд лавлагида 16—20%, шакар қамишда 14—20% ни ташкил этади. Бундан ташқари, у пальма (пальма шарбати) ва жўхорида ҳам кўп миқдорда сақланади. Сахароза — кенг тарқалган ва энг кўп ишлатиладиган шакар ҳисобланади.

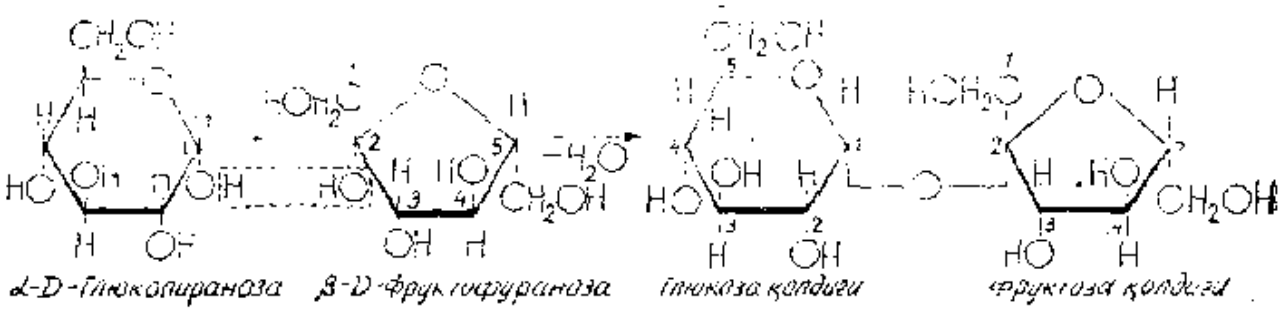
Сахароза гидролизланиб α- D- глюкоза ва β- D- фруктоза ҳосил қилади:

$$C_{12}H_{22}O_{11}+H_2O\rightarrow C_6H_{12}O_6+C_6H_{12}O_6$$

*сахароза* α-*D- глюкоза* β-*D- фруктоза*

Сахароза қайтарувчанлик хоссасига эга эмас, демак у эркин полуацетал гидроксил сақламайди. Шунинг учун у фелинг суюқлигини қайтармайди, «кумуш кўзгу» реакциясини бермайди. Сахароза молекуласида карбонил группа бўлмаганлиги учун у кетонларга хос реакцияларга киришмайди.

Сахароза молекуласи ҳосил бўлишида α- D- глюкозанинг биринчи углеродидаги полуацетал гидроксил билан β- D- фруктозанинг иккинчи углеродидаги полуацетал гидроксилдан сув ажралиб чиқиб, α- 1, 2- глюкозид боғи ҳосил бўлади.



α-D-Глюкопираноза β-D-Фруктофураноза Глюкоза қолдиғи Фруктоза қолдиғи

Сахароза кристаллогидрат ҳосил қилмай кристалланади. У 184—185°С да суюқланади, сувда яхши эрийди, сувли эритмаси мутаротацияга учрамайди. Сахароза қутбланиш текислигини ўнгга буради. Сувли эритмасининг солиштирма бурувчанлиги $[\alpha]_D = +66{,}5°$. Сахароза гидролизланганда тенг миқдордаги глюкоза ва фруктоза аралашмасига айланади. Фруктозанинг солиштирма бурувчанлиги $[\alpha]_D = -92°$ га, глюкозаники эса +52,5° га тенг, шунинг учун ҳам гидролиз натижасида ҳосил бўлган эквимолекуляр миқдордаги глюкоза ва фруктоза аралашмаси қутбланиш текислигини чапга буради, ваҳоланки дастлабки гидролизгача бўлган эритма ўнгга бурар эди.

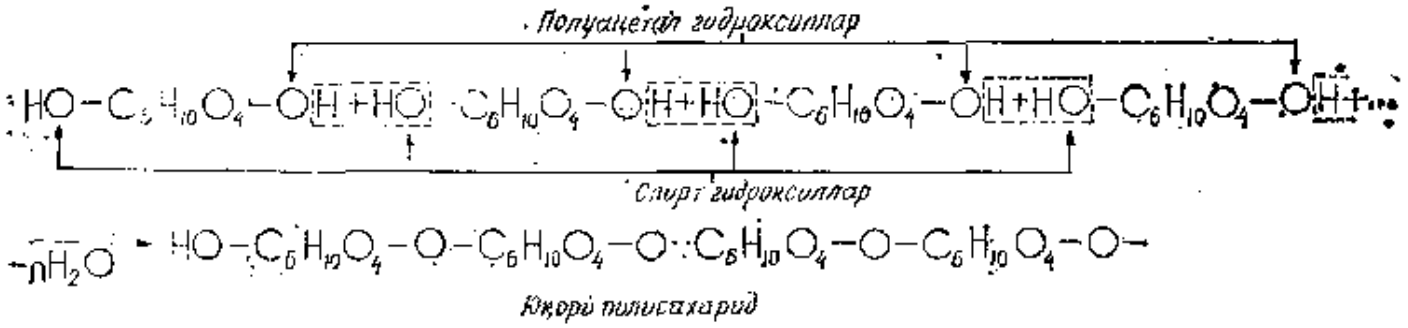
Гидролиз жараёнида сахарозанинг ўнгга бурувчи эритмасини чапга бурувчига ўзгариб қолиши и н в е р с и я деган ном олди. Инверсия процесси натижасида ҳосил бўлган тенг миқдордаги глюкоза ва фруктоза аралашмаси и н в е р с и я л а н г а н ш а к а р дейилади. Асал табиий инверсияланган шакарга мисол бўла олади, чунки унинг асосий таркиби тенг миқдордаги глюкоза билан фруктозадан иборат.

Медицинада сахароза Saccharum album номи билан порошоклар, шарбатлар, болалар учун суюқ дорилар тайёрлашда ишлатилади.

## ШАКАРГА ЎХШАМАГАН МУРАККАБ УГЛЕВОДЛАР ЁКИ ЮҚОРИ ПОЛИСАХАРИДЛАР

Шакарга ўхшамаган мураккаб углеводлар ёки юқори полисахаридлар ўз навбатида иккита катта группага бўлинади: г о м о п о л и с а х а р и д л а р ва г е т е р о п о л и с а х а р и д л а р.

Гомополисахаридлар бир хил моносахарид қолдиқларидан ташкил топган. Уларга крахмал, гликоген, инулин, целлюлоза ва декстранлар киради. Гомополисахаридлар юқори молекуляр бирикмалар бўлиб, уларнинг тузилиши учун қуйидагилар умумийдир: юқори полиозалар молекуласида моносахаридлар қолдиғи кислород кўприкчалари ёрдамида узун занжирга боғланган; занжирнинг ҳосил бўлишида моносахарид молекуласи ўзининг полуацетал гидроксили билан иккинчи молекула моносахариднинг бирорта спирт гидроксилига таъсир этади. Иккинчи молекула моносахарид ўзининг полуацетал гидроксили билан учинчи молекула моносахаридининг спирт гидроксили билан, учинчи молекула моносахаридининг полуацетал гидроксили ўз навбатида тўртинчи молекула моносахариднинг спирт гидроксили билан бирикади ва ҳоказо. Масалан, гексоза $C_6H_{12}O_6$ молекулаларидан юқори полисахаридниг ҳосил бўлишини қуйидаги схема билан ифодалаш мумкин:




Шундай қилиб, моносахаридларнинг ҳар бир қолдиғи қўшни моносахарид қолдиғи билан гликозид боғ орқали боғланган, шунинг учун ҳам полиозаларни п о л и г л и к о з и д л а р деб қараш мумкин.

Қуйида биз юқори полисахаридларнинг энг асосий вакиллари — крахмал, гликоген (ҳайвон крахмали), инулин, клетчатка ва декстранлар билан танишиб чиқамиз. Бу юқори полисахаридлар умумий $(C_6H_{10}O_5)_n$ формулага эга бўлиб, бир-бири билан турли тарзда бириккан глюкоза молекулалари қолдиғидан ташкил топган.

**Крахмал** — фотосинтез маҳсулоти бўлиб, яшил баргларда доначалар кўринишида бўлади. Фотосинтез процессини қуйидаги умумий реакция билан ифодалаш мумкин:

$$nCO_2 + nH_2O \xrightarrow[\text{энергияси}]{\text{нур}} C_n H_{2n}O_n + nO_2$$

углевод

Сўнгра ҳосил бўлган моносахарид молекулаларидан сув молекулаларининг ажралиб чиқиши натижасида юқори полисахарид — крахмал ҳосил бўлади.

Турли ўсимликларнинг крахмал доначалари турли ўлчов, шакл ва тузилишга эга, шунга кўра баъзи ҳолларда провизор микроскоп ёрдамида крахмал доначасининг шаклига ва ўлчовига қараб текширилаётган крахмал қайси ўсимликдан олинганини аниқлайди.

**Хоссалари.** Крахмал аморф кўринишдаги оқ порошок модда. Уни сувга солиб ивитилса коллоид эритма — клейстер ҳосил бўлади. Крахмал клейстери тайёрлаш учун крахмал оз миқдордаги сув билан аралаштирилиб, қайнаб турган сувга яхшилаб аралаштирилган ҳолда аста-секин қуйилади. Бунда крахмал клейстери ҳосил бўлади. Крахмал эритмаси қутбланган нур сатҳини ўнгга буради, унинг солиштирма бурувчанлиги $[\alpha]_D = +195^\circ$ га тенг.

Крахмал учун сифат реакция — бу йод эритмаси (калий йод билан) таъсирида крахмал эритмасининг интенсив кўк рангга бўялишидир. Бу ранг эритма қиздирилганда йўқолади, совитилганда эса яна пайдо бўлади.

Крахмал амалда қайтарувчанлик хоссасига эга эмас, у мис гидроксидни ҳам, фелинг суюқлигини ҳам қайтара олмайди. Дисахаридлардагидек, крахмалдаги эркин спирт группаларини $Cu(OH)_2$ ёрдамида аниқлаш мумкин эмас, чунки крахмалнинг ўзи ҳақиқий эритма ҳосил қилмайди. Бироқ бошқа усуллар билан крахмал молекуласидаги ҳар бир глюкоза қолдигига ўрта ҳисобда учтадан эркин гидроксил группа тўғри келиши аниқланган.

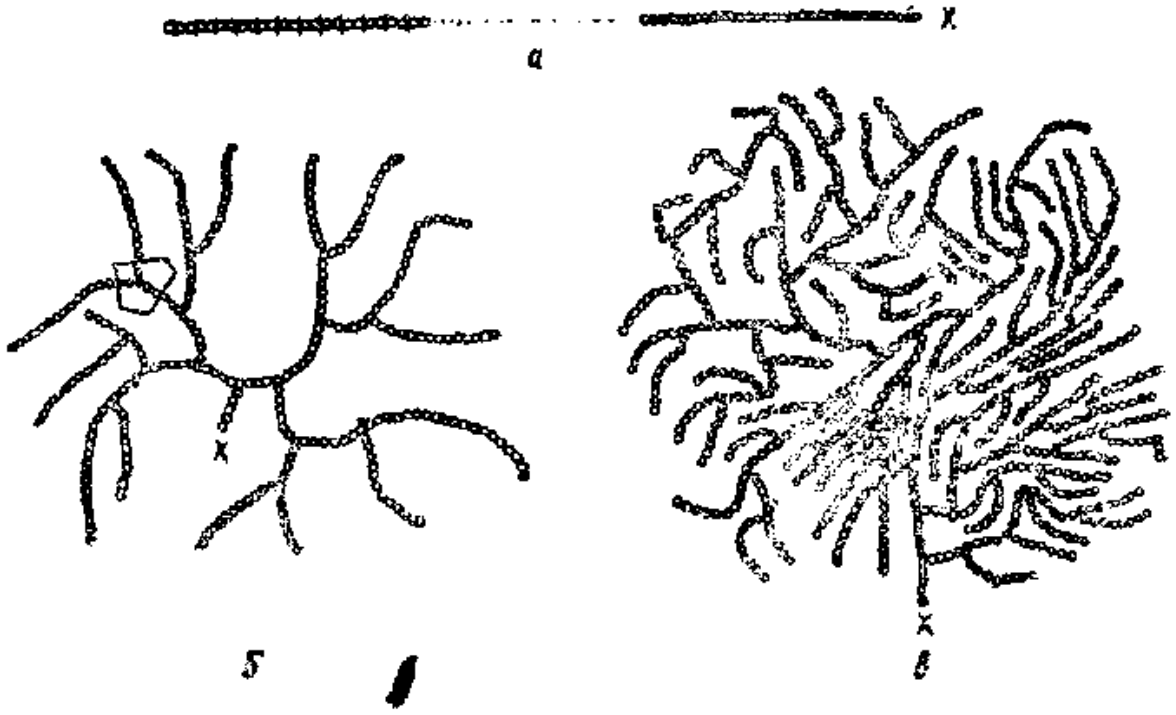
Таркибида 10—20 процент сув бор крахмал тез қиздирилса кичикроқ молекулали полисахаридлар — декстринлар $(C_6H_{10}O_5)_x$ ҳосил бўлади ($x<n$). Крахмал солод таркибидаги диастаза ва сўлакдаги птиалин ферментлари таъсирида ҳам парчаланиб декстринлар ҳосил қилади. Аммо шу билан крахмалнинг гидролизи тамом бўлмайди. Декстринлар ўз навбатида гидролизланиб мальтозага, мальтоза молекуласи эса икки молекула D-глюкозага парчаланади. Ферментлар ёки кислоталар таъсирида крахмалнинг аста гидролизланиб глюкоза ҳосил бўлиш процессини қуйидаги схема билан ифодалаш мумкин:

$$(C_6H_{10}O_5)_n \rightarrow (C_6H_{10}O_5)_x \rightarrow C_{12}H_{22}O_{11} \rightarrow C_6H_{12}O_6$$

*крахмал* *декстрин* *мальтоза* *α-глюкоза*

Крахмалнинг ҳам кислотали, ҳам ферментатив гидролизини биринчи бўлиб рус олими К. С. Кирхгоф (1764—1833) ўтказишга муваффақ бўлди.

**Крахмалнинг фракциялари ва уларнинг тузилиши.** Крахмал мураккаб тузилишга эга, крахмални ташкил қилувчи полисахаридлар икки хил типда тузилган. Шунга қараб крахмални иккита асосий фракцияга — амилоза ва амилопектинга ажратиш мумкин. Крахмалда амилоза 10—20% ни, амилопектин эса 80—90% ни ташкил этади.

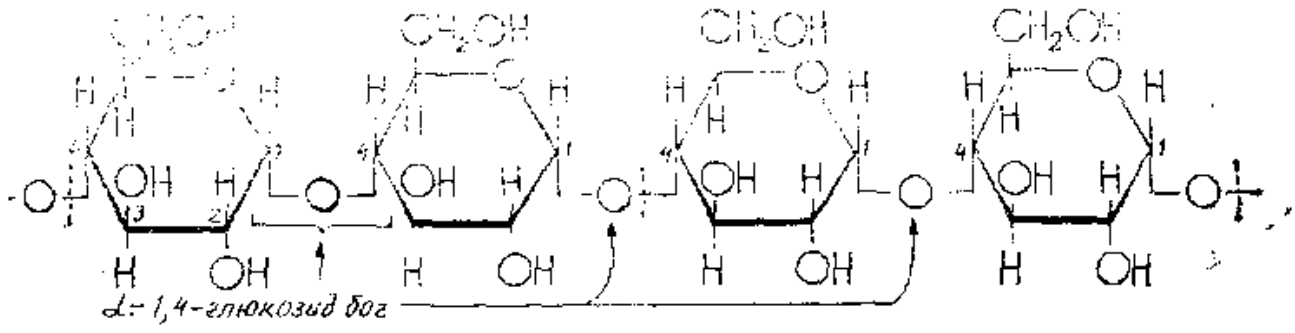



*47-расм.* Юқори полиозаларнинг тузилиш схемаси.

**Амилоза.** Амилоза молекуласи 1000—6000 α-D-глюкоза қолдиқларидан ташкил топган углевод бўлиб, улар чизиқли тузилишга эга (47-расм, а). Унинг молекуляр оғирлиги 160 000—1 000 000 оралигида бўлади. Амилоза иссиқ сувда эрийди, аммо унинг эритмаси беқарор бўлади, вақт ўтиши билан эритмада амилоза чўкмаси ҳосил бўлади.

Амилоза молекуласида ҳар бир α-D-глюкоза қолдиғи ўзининг полуацетал гидроксилидаги кислород атоми орқали кейинги глюкоза қолдигининг тўртинчи углерод атомига боғланган. Шунга кўра глюкоза қолдиқлари орасидаги боғ α-1,4-глюкозид боғ деб юритилади.

Қуйида амилоза молекуласининг фақат тўртта глюкоза қолдиғидан ташкил топган фрагменти келтирилган:



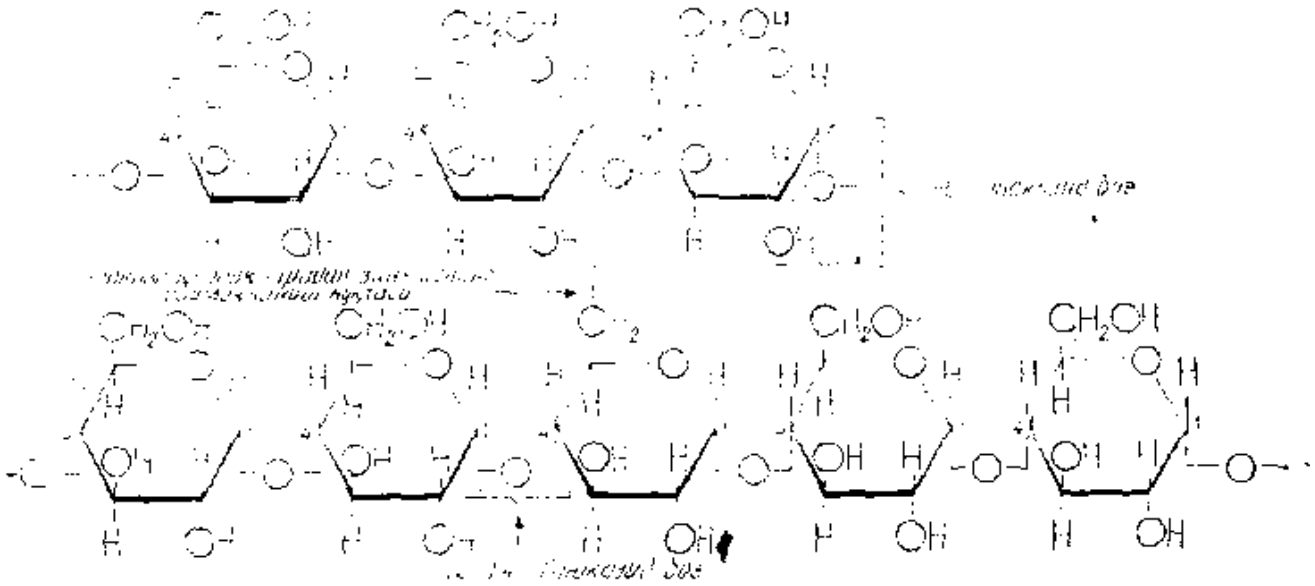

47-расм (*а*) да амилоза тузилиши схематик равишда ифодаланган, ҳар бир глюкоза қолдиғи эса доирача шаклида тасвирланган. Формуладан кўриниб турибдики амилоза молекуласида эркин

ҳолдаги полуацетал гидроксил 1000—6000 глюкоза қолдиғидан ташкил топган занжирнинг энг «*бошида*» турган глюкоза қолдиғидагина мавжуд, шунинг учун ҳам амилоза қайтарувчанлик хоссага эга эмас.

Амилоза йод билан интенсив кўк ранг беради.

**Амилопектин.** Амилопектин молекулалари амилоза молекулалари каби α-D-глюкоза қолдиқларидан иборат бўлиб, улар тармоқланган тузилишга эга (47-расм, *б*). Кўпгина α-глюкоза қолдиқлари амилопектинда ҳам, амилозадагига ўхшаш α-1, 4-глюкозид боғи орқали боғланган. Бироқ тармоқланиш нуқталарида α-1, 6-глюкозид боғ ҳам мавжуд бўлиб, бунда бир α-глюкоза қолдиғининг биринчи углерод атоми бошқа α-глюкоза қолдиғининг *олтинчи углерод атоми* билан боғланган бўлади.

Қуйида Хеуорзс формуласи ёрдамида амилопектин молекуласининг кичик бир қисми занжирнинг тармоқланиш нуқталари билан бирга тасвирланган:



Амилопектин молекуласида глюкоза қолдиқларининг сони амилозага қарағанда кўп. Шунинг учун ҳам унинг молекуляр оғирлиги амилозанинг молекуляр оғирлигидан анча катта. Амилопектин сувда эримайди, балки бўкиб клейстер ҳосил қилади. Йод билан қизғиш бинафша ранг беради.

**Крахмалнинг қўлланиши.** Крахмал турли-туман мақсадларда ишлатилади. У озиқ-овқат маҳсулоти сифатида, тўқимачилик ва бошқа саноатлар учун зарур бўлган арзон елим тайёрлашда, глюкоза олишда ишлатилади. Крахмал медицина ва фармацияда сепма дори, паста, *шунингдек* таблетка ва бошқа дорилар ишлаб чиқаришда қўлланилади.

**Гликоген** ёки **ҳайвон крахмали** $(C_6H_{10}O_5)_n$ . Гликоген запас озиқ модда сифатида ҳайвон организмида муҳим роль ўйнайди. Гликоген ҳайвонларнинг барча тўқималарида бўлади. У жигарда 20% гача, мускулларда 4% гача учрайди. Мускул ҳаракати пайтида гликоген сут кислотага парчаланади ва унинг миқдори камая-

ди. Организм тўқималарида гликогендан бир қатор мураккаб ўзгаришлар натижасида сут кислота ҳосил бўлиш жараёни г л и к о л и з деб аталади.

Гликоген оқ аморф модда бўлиб, иссиқ сувда яхши эрийди. Гликоген эритмаси қутбланиш текислигини ўнгга буради, унинг солиштирма бурувчанлиги $[\alpha]_D = +196°$ га тенг. Гликоген баъзи ферментлар ва кислоталар таъсирида гидролизга учраб мальтоза ҳосил қилади.

Гликоген тузилиши жиҳатдан амилопектинга ўхшаш. Унинг молекуласида ҳам α-1,4 ва α-1,6-глюкозид боғлари мавжуд, аммо амилопектиндан кўп тармоқланганлиги билан фарқ қилади (47-расм, *в*). Гликогеннинг молекуляр оғирлиги миллионлар ҳисобида ўлчанади. Гликоген эритмалари йод билан қизил рангдан қизил-қўнғир ранггача бўялади.

**Инулин** $(C_6H_{10}O_5)_n$. Инулин резерв озуқа модда сифатида баъзи ўсимликларда учрайди ва, одатда, ўсимликнинг илдиз қисмида кўп бўлади. Инулин гликоген каби сувда анча яхши эрийди ва коллоид эритма ҳосил қилади. Инулин йод эритмаси билан ҳеч қандай ранг бермайди.

Инулин кислоталар ёки энзимлар таъсирида тўлиқ гидролизга учратилса D-фруктоза ҳосил бўлади.

**Клетчатка ёки целлюлоза** $(C_6H_{10}O_5)_n$. Целлюлоза ҳам табиий юқори полисахарид бўлиб, барча ўсимликлар таркибига киради ва уларда ҳужайра қобиқларини ҳосил қилади. Унинг номи «cellula» — ҳужайра ана шундан келиб чиққан. Ёғоч ўз таркибида 50—70% целлюлоза сақлайди. Зигир ва каноп толаси ҳам асосан клетчаткадан ташкил топган. Пахта толасининг 92—96%и целлюлозадан иборат.

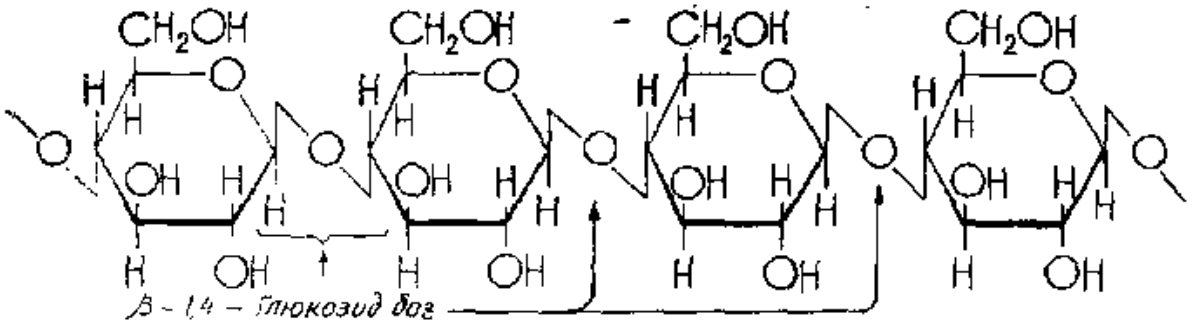
Целлюлоза одатда ўсимликларда гемицеллюлоза, лигнин ва пектин моддалар билан бирга бўлади.

**Хоссалари ва тузилиши.** Тоза ҳолдаги целлюлоза мазасиз, ҳидсиз толасимон оқ модда. У механик ҳамда химиявий жиҳатдан ғоят чидамлидир. У сувда ва спиртда эримайди. Целлюлоза қуйидаги учта эритувчида эрийди: 1. Швейцер реактиви $[Cu(NH_3)_4(OH)_2]$. 2. Рух хлорид ва бошқа айрим тузларнинг хлорид кислотали эритмалари. 3. Концентрланган сульфат кислота.

Целлюлозани гидролизлаш учун уни концентрланган сульфат кислотада эритилади, сув билан суюлтирилади ва узоқ муддат қайнатилади. Бунда целлюлоза тўлиқ гидролизланиб, β-глюкоза молекулаларига ўтади:

$$\underset{\text{целлюлоза}}{(C_6H_{10}O_5)_n} + nH_2O \rightarrow \underset{\beta\text{-глюкоза}}{nC_6H_{12}O_6}$$

Целлюлоза молекуласида ўрта ҳисобда 1800—6000 β-глюкоза қолдиқлари бўлиб, улар ўзаро β-1,4-глюкозид боғлари орқали бириккандир. Целлюлоза молекуласи бир қисмининг тузилиши ушбу формула билан ифодаланади:




*Целлюлозанинг молекуляр оғирлиги 1000 000—2000 000 га тенг.*

Целлюлозадаги ҳар бир β-глюкоза қолдигида учтадан эркин гидроксил группа бўлади, унинг формуласини қуйидагича ёйиб ёзиш мумкин:

$$(C_6H_{10}O_5)_n \rightarrow [C_6H_7O_2(OH)_3]_n$$

Ана шу гидроксил группалар ҳисобига целлюлоза бир қатор оддий ва мураккаб эфирлар ҳосил қилади. Целлюлозанинг бундай ҳосилаларидан нитрат, сирка ва ксантоген кислоталар билан ҳосил қилган мураккаб эфирлари катта аҳамиятга эга. Целлюлозанинг нитрат эфирлари целлюлозага нитрат ва сульфат кислота аралашмасини таъсир эттириб олинади. Реакция учун олинган кислотанинг миқдори ва бошқа шароитларга қараб целлюлоза молекуласидаги ҳар бир β-глюкоза қолдиғининг битта, иккита ва ниҳоят учта гидроксил группаси этерификация реакциясига киришади. Масалан:

$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n + nHONO_2 \rightarrow [C_6H_7O_2(OH)_2{-}O{-}NO_2]_n + nH_2O$$

*мононитроцеллюлоза*

$$[C_6H_7O_2(OH)_2{-}ONO_2]_n + nHONO_2 \rightarrow [C_6H_7O_2(OH)\ (-ONO_2)_2]_n +$$

*динитроцеллюлоза* $+ nH_2O$

$$[C_6H_7O_2(OH)\ (-O{-}NO_2)_2]_n + nHONO_2 \rightarrow [C_6H_7O_2(-ONO_2)_3]_n +$$

*тринитроцеллюлоза* $+ nH_2O$

Моно- ва динитроцеллюлозалар аралашмаси коллоксилин деб аталади. Коллоксилиннинг спирт ва эфир аралашмасидаги эритмаси медицинада коллодий номи билан ишлатилади. Тананинг жароҳатланган қисмига коллодий суртилса, спирт ва эфир учиб кетиши натижасида юпқа қатлам плёнка ҳосил бўлади ва тананинг жароҳатланган қисмини ташқи муҳит таъсиридан сақлайди. Коллоксилин, шунингдек, целлулоид ва нитроцеллюлозали лаклар тайёрлашда қўлланилади.

Тринитроцеллюлоза пироксилин номи билан тутунсиз порох ишлаб чиқаришда ишлатилади.

Целлюлоза сирка кислота ёки сирка ангидрид билан реакцияга киришиб моно-, ди- ҳамда триацетилцеллюлозалар ҳосил қилади.

Булар орасида диацетилцеллюлоза — $\left[C_6H_8O_3\,(-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3)_2\right]_n$ муҳим бўлиб, кўп ишлаб чиқилади ва ацетат ипаги олиш учун ишлатилади. Целлюлозанинг яна бир ҳосиласи — целлюлоза ксантогенати вискоз ипаги олишда катта аҳамиятга эга. Ксантоген кислота бу дитиокарбонат кислотанинг тўлиқ бўлмаган эфиридир. Ксантоген кислотанинг тузлари эса ксантогенатлар дейилади:

$$HO-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH \qquad HO-\overset{\overset{S}{\|}}{C}-SH \rightarrow R-O-\overset{\overset{S}{\|}}{C}-SH \rightarrow R-O-\overset{\overset{S}{\|}}{C}-SNa$$

*карбонат кислота* — *дитиокарбонат кислоти* — *ксантоген кислоти* — *ксантогенат натрий*

Целлюлоза ксантогенатини олиш учун целлюлоза ишқор билан ишланади ва ҳосил бўлган целлюлоза алкоголятига углерод сульфид таъсир эттирилади:

$$(C_6H_9O_4OH)_n + nNaOH \rightarrow [(C_6H_9O_4)ONa]_n + nH_2O$$

*целлюлоза* — *целлюлоза алкоголяти*

$$[(C_6H_9O_4)ONa]_n + nCS_2 \rightarrow \left[(C_6H_9O_4)-O-\overset{\overset{S}{\|}}{C}-SNa\right]_n$$

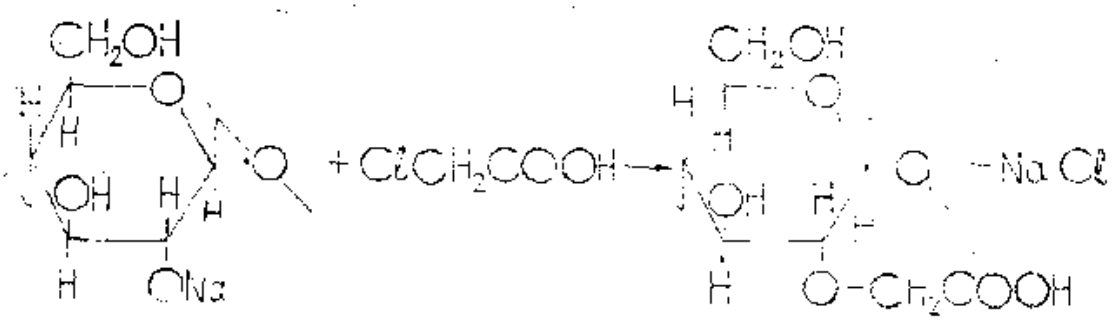
целлюлоза ксантогенати

Целлюлоза ксантогенати суюлтирилган ишқорда яхши эрийди. Бу эритма вискоза эритмаси дейилади. Вискоза эритмаси фильералардан ўтказилиб сульфат кислотали ваннага туширилади, бунда ксантогенат тезда парчаланиб, ялтироқ иплар ҳолида қайтадан целлюлоза ажралиб чиқади:

$$\left[(C_6H_9O_4)-O-\overset{\overset{S}{\|}}{C}-SNa\right]_n + nH_2SO_4 \rightarrow (C_6H_{10}O_5)_n + nCS_2 + nNaHSO_4$$

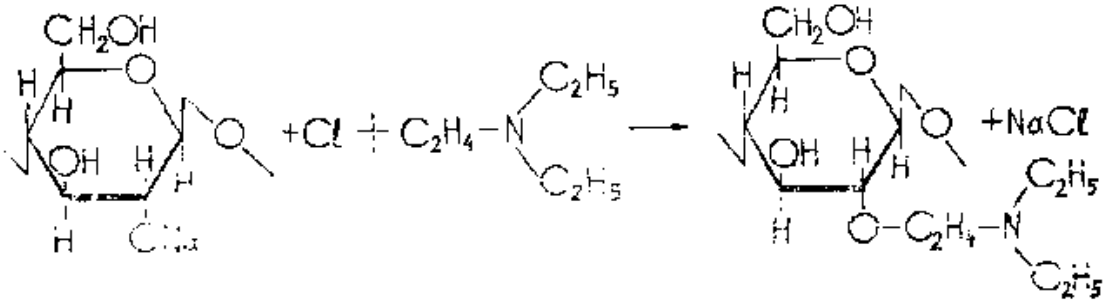
Ҳосил қилинган толалар вискоза ипаги деб аталади.

Целлюлозанинг баъзи бир ҳосилалари *ионитлар* сифатида ишлатилади. Масалан, **карбоксиметилцеллюлоза** катионит сифатида ишлатилади. Уни олиш учун целлюлоза алкоголятига хлорсирка кислота таъсир эттирилади:



Карбоксиметилцеллюлозадаги карбоксил водороди бошқа катионларга алмашиниши мумкин.

**Диэтиламиноэтилцеллюлоза** — ДЭАЭ-целлюлоза ҳам целлюлоза ҳосиласи бўлиб, у целлюлоза алкоголятига 2-хлортриэтиламин таъсир эттирилганда ҳосил бўлади:



Бу бирикма ўз молекуласида асосли группа сақлайди ва анионит сифатида ишлатилади. Ҳар иккала иопитлар оқсилларни, ферментларни ажратиб олиш ва тозалаш учун қўлланилади.

Шундай қилиб, целлюлоза ва унинг ҳосилалари муҳим аҳамиятга эга бўлган маҳсулотлар бўлиб, халқ хўжалигининг ҳар хил соҳаларида кенг қўлланилади.

**Декстранлар** — бактериялар иштирокида ҳосил бўладиган полисахаридлар бўлиб, уларнинг умумий формуласи — $(C_6H_{10}O_5)_n$ дир. Декстранлар молекуласи D-глюкоза қолдиқларидан ташкил топган. Илгари кўриб ўтилган крахмал, гликоген, клетчаткалардан фарқли равишда декстранларда асосий глюкозид боғ — бу α-1, 6-глюкозид боғдир. Декстранларнинг ҳар хил турларида α-1, 6-боғлар бошқа ҳамма глюкозид боғларнинг 50 дан 97 процентигача ташкил қилади.

Декстранлар молекулалари кучли шохланган бўлиб, шохланган жойларда α-1, 4; α-1, 3; гоҳо-гоҳо α-1,2-глюкозид боғлари бор.

Декстранларнинг биосинтези саноат миқёсида амалга оширилади. Бунда махсус микроорганизмлардан фойдаланилади. Масалан, Leuconostoc mesenteroides микроорганизми сахарозага таъсир эттирилса, глюкоза қолдиқларидан декстран ҳосил бўлиб, фруктоза озод ҳолда ажралиб чиқади:

$$nC_{12}H_{22}O_{11} \rightarrow nC_6H_{12}O_6 + (C_6H_{10}O_5)_n$$

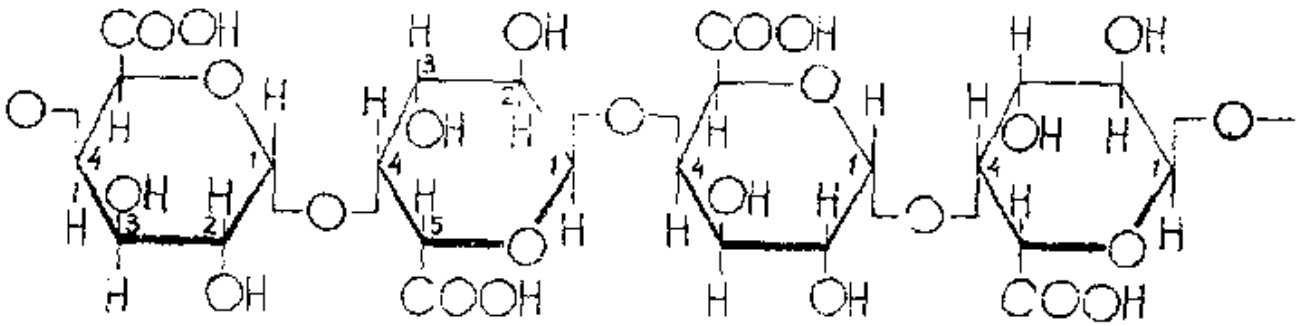
*сахароза* *фруктоза* *декстран*

Табиий декстранларнинг молекуляр массаси жуда катта. Унинг қиймати ўн миллионлар билан ҳисобланиб, чамаси $0{,}5 \cdot 10^8$ га етади.

Декстранлар қисман гидролизга учратилиб, уларнинг молекуляр массаси 50 000—100 000 гача туширилади ва шу ҳолда қоннинг ўрнини босувчи суюқлик тарзида қўлланилади. Бундай декстранлар «клиник декстранлар» деб аталади. Иттифоқимизда ишлаб чиқиладиган клиник декстран *полиглюкин* деб аталади.

Молекуласининг кучли шохланган структураси туфайли декстранлар молекуляр ғалвирлар — *сефадекслар* тайёрлашда қўлланади.

**Пектин моддалар.** Резавор мева, ҳўл мева, илдизмевали ўсимликлар шарбатларида полисахаридлар ва уларга яқин моддалар бўлиб, улар гидролизланганда анчагина миқдорда галактурон кислотани ҳосил қилади. Бундай моддалар *пектин моддалар* деб юритилади. Пектин моддалар молекуласи асосида *полигалактурон* ёки пект кислота ётади. Полигалактурон кислота — галактурон кислота қолдиқларидан ташкил топган занжир бўлиб, унда бир молекуланинг биринчи углерод атоми иккинчи молекуланинг тўртинчи углерод атоми билан кислород кўприги орқали бириккан ($\alpha$- 1,4-бог):



Полигалактурон кислотадаги карбоксил группанинг водород атомлари ҳар хил пектин моддаларда у ёки бу даражада метил группаларга ёки металл ионларига алмашинган. Ҳар хил пектин моддаларнинг молекуляр массаси 20 000—200 000 атрофида.

Пектин моддалар — аморф порошоклардир. Пектин моддалар органик кислоталар иштирокида сахароза билан илвира (желатин) ҳосил қилади. Бу илвира озиқ-овқат саноатида ширин дирилдоқ овқатлар, мармелад ва бошқалар тайёрлашда ишлатилади.

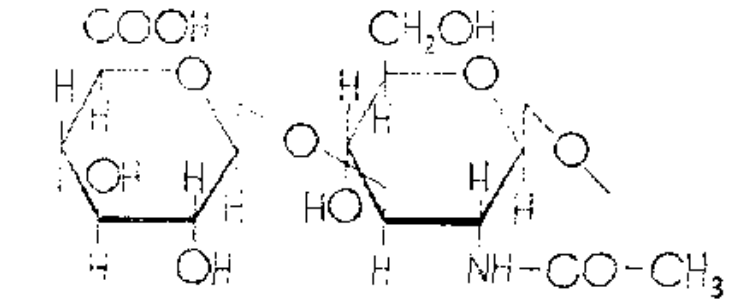
## ГЕТЕРОПОЛИСАХАРИДЛАР

Гетерополисахаридлар ҳар хил моносахаридлар ёки уларнинг ҳосилаларидан ташкил топган. Уларга гиалурон кислота, хондроитинсульфатлар, гепарин, ўсимлик камедлари ва бошқалар киради.

**Гиалурон кислота.** Бу кислота биринчи марта кўзнинг шишасимон моддаси (hialoid) дан ажратиб олингани ва ўз молекуласида урон кислота сақлаганлиги туфайли гиалурон кислота деб атал-

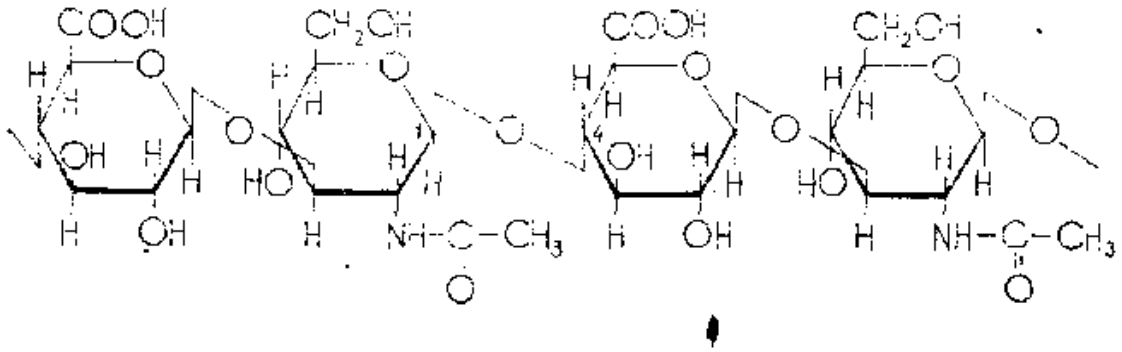
ган. Гиалурон кислота бириктирувчи тўқималарнинг барча турларида (қуруқ тўқима оғирлигининг 5 процентигача), шунингдек *баъзи бир микроорганизмларнинг қобиқларида* сақланади.

Гиалурон кислота молекуласи шохланмаган занжир бўлиб, унинг асосида навбатланиб келадиган ва β-1, 3-глюкуронозид боғлар билан боғланган глюкурон кислота ва N-ацетилглюкозамин қолдиқларидан тузилган дисахарид фрагменти ётади:



*β-D-глюкурон кислота қолдиғи* *N-ацетилглюкозамин қолдиғи*

Гиалурон кислота молекуласида бундай дисахарид фрагментлари ўз навбатида β-1, 4-гликозид боғлари орқали бириккан:

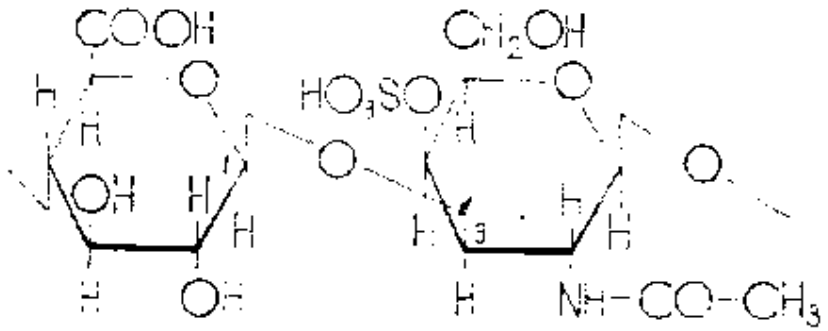


Ҳар хил манбалардан олинган гиалурон кислоталарнинг молекуляр массаси 1600 дан 6400 гача ўзгариб туради. Гиалурон кислота жуда катта ёпишқоқликка эга. Тўқималарнинг инфекция киришига турғунлиги гиалурон кислотанинг жуда катта ёпишқоқлиги *билан белгиланади. Гиалурон кислота, шунингдек, бўғимлар* учун мой сифатида хизмат қилади. Гиалурон кислота тухум ҳужайранинг қобиғида сақланади. Сперматозоиддан ажралиб чиқадиган **гиалуронидаза** ферменти гиалурон кислотани парчалагандан кейингина уруғланиш содир бўлади. Гиалурон кислота тўқималарда оқсил билан ковалент боғлар орқали боғланган бўлади.

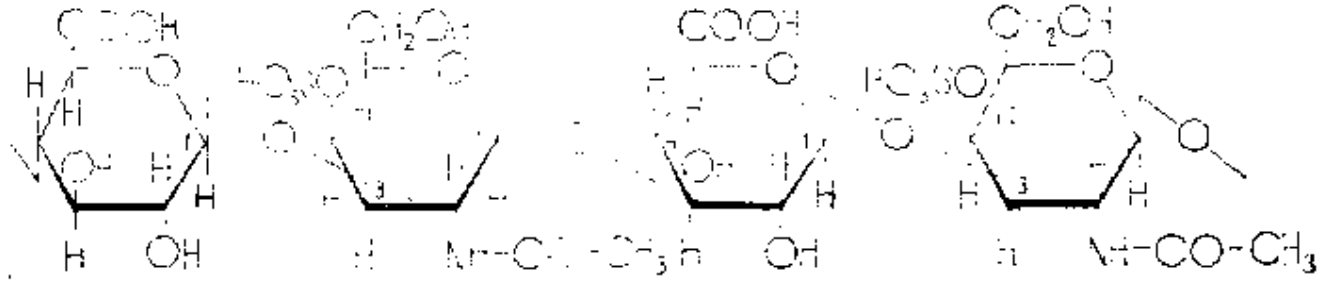
**Хондроитинсульфатлар.** Хондроитинсульфатлар — полисахаридлар бўлиб, ўз молекуласида навбатланиб келадиган сульфатланган N-ацетилгалактозамин ва урон кислоталар қолдиқларини сақлайди. Ҳозирги вақтда А, В, С ва Д хондроитинсульфатлар маълум бўлиб, биз улардан фақат А хондроитинсульфат билан танишамиз.

А хондроитинсульфат ёки хондроитин-4-сульфат — тоғайнинг асосий таркибий қисмларидан бири бўлиб, қуритилган тоғай оғирлигининг 40 процентини ташкил этади. Бундан ташқари, хондроитин-4-сульфат яна терида, кўзнинг мугуз пардасида, кўзнинг оқ пардасида ва суякларда сақланади.

Хондроитин-4-сульфат асосида навбатланиб келадиган ва β-1,3-глюкуронозид боғлар билан боғланган глюкурон кислота ва 4-ҳолатда сульфатланган N-ацетилгалактозамин қолдиқларидан тузилган дисахарид фрагменти ётади:



Хондроитин-4-сульфат молекуласида юқорида ифодаланган дисахарид фрагментлари β-1,4-гликозид боғлари орқали боғланган:

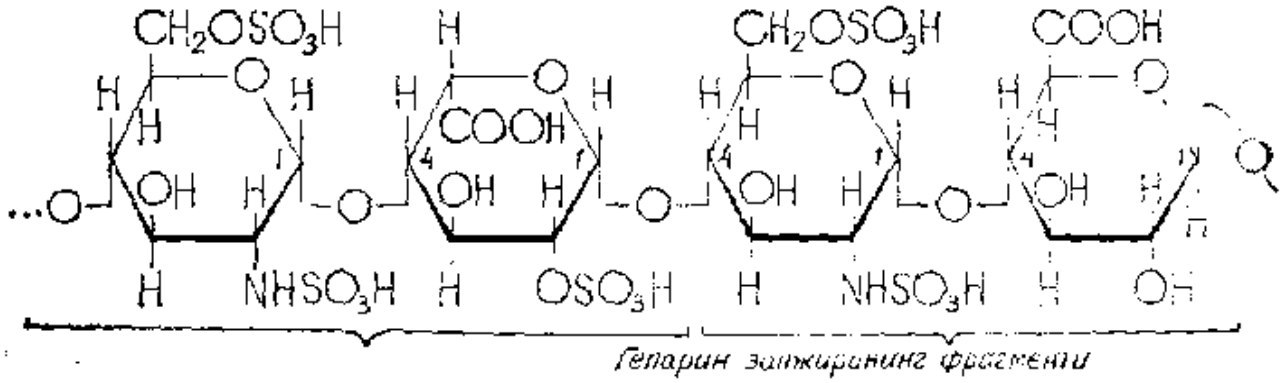


Хондроитин-4-сульфатнинг молекуляр массаси 40 000—50 000 атрофида. У организмда сув ва $Ca^{2+}$ ионларини боғлайди. Тўқималарда хондроитин-4-сульфат ковалент боғлар билан специфик оқсилга бириккан бўлади. Оқсилнинг полипептид занжирига йигирматача хондроитин-4-сульфат молекуласи бирикиши натижасида хондроитинсульфатпротеин ҳосил бўлади. Хондроитинсульфатпротеин жуда катта ёпишқоқликка эга бўлиб, эркин хондроитин-4-сульфатга нисбатан 10—100 марта кўп сувни бириктириб олади. Ҳозирги вақтда хондроитин-4-сульфат оқсил билан икки-та D-галактоза ва битта D-ксилоза қолдиқлари ташкил топган трисахарид ёрдамида боғланганлиги аниқланган.

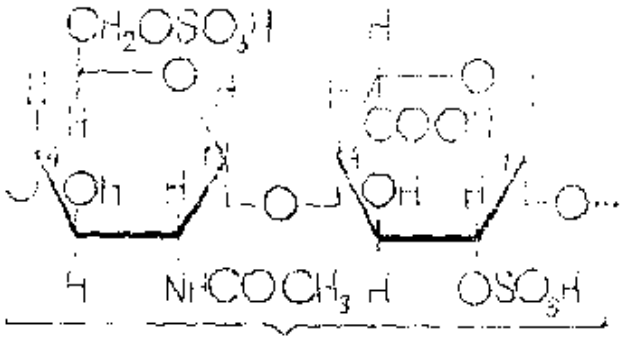
**Гепарин.** Гепарин биринчи марта жигар (hepar) дан ажратиб олинган. Кейинчалик гепарин кўпчилик тўқима ва орган (мускул, ўпка ва бошқа)ларда топилди. Гепарин молекуласи асосида α-1,4-гликозид боғ билан боғланган D-глюкозамин ва урон кислоталардан ташкил топган дисахарид ётади. Гепаринининг тузилишида урон

кислоталардан D-глюкурон ва L-идурон кислоталар иштирок этади.

Дисахарид фрагментлари ўзаро α-1,4 ва β-1,4-гликозид боғлари билан бириккан. Гепариннинг макромолекуласида L-идурон кислота билан тугаган дисахарид фрагментидан кейин α-1,4-гликозид боғ, D-глюкурон кислота билан тугаган дисахарид фрагментидан кейин эса β-1,4-гликозид боғ бўлади:



*Гепарин занжирининг фрагменти*



Глюкозамин қолдиқларининг кўпчилигида аминогруппа сульфатланган, маълум қисмида эса ацетилланган. Бундан ташқари, сульфогруппа баъзи бир L-идурон кислота қолдиқларининг С—2 ҳолатида, глюкозамин қолдиқларининг С—6 ҳолатида бўлади. D-Глюкурон кислота қолдиқлари сульфатланмаган. Ҳисобларга кўра ҳар бир дисахарид фрагментига тахминан 2,5—3 сульфат кислота қолдиғи тўғри келади.

Гепариннинг молекуляр массаси 15 000—20 000 атрофида.

Гепарин хондроитинсульфат каби оқсил билан β-D-ксилоза билан тугайдиган тетрасахаридли фрагмент орқали боғланган бўлади (протеогликан).

Гепариннинг аҳамияти гоят катта, у қон томирларда қоннинг қуюлиб қолишига тўсқинлик қилади. Шунинг учун, агар инсонда қоннинг қуюлиши ошса ва томирларда қоннинг ивиб қолиш хавфи туғилса, унга гепарин препарати юборилади. Бундан ташқари, гепарин липидлар — ёғлар ва холестерин алмашинувини бошқаришда иштирок этади. Бу эса атеросклероз касаллигида алоҳида аҳамиятга эга.

**Ўсимлик елимлари.** Ўсимлик елимлари (камедлари) — углевод табиатли бирикмалар бўлиб, ўсимликлар шикастланганда тиниқ, шаффоф қуюқлашган масса ҳолида ажралиб чиқади. Гум-

миарабик, трагакант камеди, олча елими ва бошқалар шулар жумласидандир. Одатда камедлар гексоза, пентоза, метилпентоза ва урон кислоталар қолдиқларидан ташкил топган юқори молекуляр кислоталарнинг нейтрал (Ca, Mg, K) тузлари ҳисобланади. Ҳамма камедларда D-галактоза ва L-арабиноза қолдиқлари сақланади; кўпчилик камедларда глюкурон кислота, баъзиларида эса галактурон кислота сақланади.

Камедларнинг тузилиши ниҳоят мураккаб бўлиб, ҳали тўлиқ ўрганилмаган. *Улар ичида энг кўп ўрганилгани сенегал акациясидан олинадиган араб елими ёки гуммиарабикдир.* Гуммиарабик тўлиқ гидролизланганда L-арабиноза, D-галактоза, рамноза ва глюкурон кислота ҳосил бўлади.

Камедлар одатда сувда яхши эриб ёпишқоқ эритмалар ҳосил қилади. Уларнинг вакиллари медицинада қўлланилади, масалан гуммиарабик эмульсиялар тайёрлашда кенг ишлатилади ва энг яхши эмульгатор ҳисобланади.

**Аралаш биополимерлар ҳақида тушунча. Гликопротеинлар. Протеогликанлар.** Бир вақтнинг ўзида ҳам полисахарид, ҳам пептид занжирларини сақлайдиган биополимерлар ҳайвон организмлари, ўсимликлар ва микроорганизмларда кенг тарқалгандир. Углевод занжирининг тузилиш принципига боғлиқ ҳолда бундай аралаш биополимерлар протеогликанлар ва гликопротеинларга бўлинади.

Протеогликанлар пептид занжир билан бир қаторда бир текис тузилган шохланмаган полисахарид (гетерополисахарид) занжирини сақлайди. *Протеогликанлар углевод қисмининг таркибига* D-галактоза, N-ацетил-D-глюкозамин, N-ацетил-D-галактозамин, D-глюкурон кислота ва унинг C—5 бўйича эпимери-L-идурон кислота киради.

Гликопротеинларда углевод занжирлар нисбатан қисқа (олигосахаридлар) ва қарийб ҳамавақт шохланган бўлади. Гликопротеинларнинг углевод занжирлари D-галактоза, D-манноза, L-фукоза (6-дезокси-L-галактоза), N-ацетил-D-глюкозамин, N-ацетил-D-галактозамин ва N-ацетилнейрамин кислоталар қолдиқларини сақлайди.

## XVII боб. ПЕПТИДЛАР ВА ОҚСИЛЛАР

### АМИНОКИСЛОТАЛАР

Аминокислоталар — кислоталарнинг ҳосилалари бўлиб, кислоталар *радикалидаги бир ёки бир неча водород атомларининг* бир ёки бир неча аминогруппага алмашиниши натижасида ҳосил бўлади. Аминокислоталарнинг формуласи умумий кўринишда $(H_2N)_n - R-(COOH)_n$, энг оддий кўринишда эса $H_2N-R-COOH$ ҳолида бўлади.

Аминокислоталарда битта амин ва битта карбоксил (бир асосли моноаминокислоталар), битта амин ва иккита карбоксил (икки асосли моноаминокислоталар), битта карбоксил ва иккита амин группалар (бир асосли диаминокислоталар) бўлиши мумкин.

Аминокислоталарнинг аҳамияти жуда катта, чунки ҳаёт учун жуда зарур бўлган оқсилларнинг гигант молекулалари аминокислоталардан тузилгандир. Юқори полисахаридлар (масалан, крахмал) гидролизланганда моносахаридларга парчаланганидек, оқсиллар гидролизланганда аминокислоталарга парчаланади.

**Номенклатура ва изомерияси.** Кўпчилик аминокислоталар эмпирик ном билан аталади. Чунончи, иккита углерод атоми тутган аминокислота $H_2N—CH_2—COOH$ гликокол деб аталади. У ширин таъмга эга бўлиб, биринчи марта «ҳайвон клейидан» ажратиб олинган (грекча «glycos» — ширин ва «kolla»—клей сўзларидан гликокол келиб чиққан).

Аминокислоталарни рационал номенклатура бўйича аташ оксикислоталарни аташга ўхшашдир. Бунда аминокислоталар қайси кислоталарнинг ҳосиласи бўлса, шу кислоталар номи олдига *амино* олд қўшимчаси қўшиб аталади, радикалдаги углерод атомлари эса карбоксилдан кейин α-, β-, γ- ва ҳоказолар билан белгиланади. Масалан, аминокислота $H_2N—CH_2—COOH$ аминосирка кислота, аминокислота $CH_3—\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}—COOH$ α-аминопропион кислота деб юритилади ва ҳоказо.

Аминокислоталарни халқаро ўринбосарли номенклатура бўйича аташда тегишли кислота номига *амино* олд қўшимчаси қўшилиб, амино группа $NH_2$ нинг ҳолати кўрсатилади,

масалан: $\overset{3}{CH_3}—\underset{\displaystyle NH_2}{\overset{2}{\underset{|}{CH}}}—\overset{1}{COOH}$ 2-аминопропан кислота

Аминокислоталар изомерияси, оксикислоталар изомерияси каби, биринчидан, функционал группаларнинг бир-бирига нисбатан қандай жойлашганига (α-, β- ва γ-изомерлар), иккинчидан, углерод занжирининг озми-кўпми тармоқланганлигига боғлиқ. Шунинг учун сирка кислотага битта аминокислота, пропион кислотага иккита аминокислота, мой кислотага бешта аминокислота тўғри келади:

$H_2N—CH_2—COOH$

*гликокол ТН*
*аминосирка кислота РН*
*аминоэтан кислота ХЎН*

$CH_3—\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}—COOH$

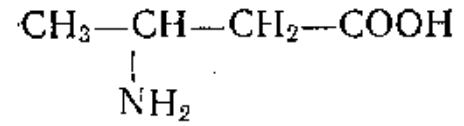
*α-аланин ТН*
*α-аминопропион кислота РН*
*2-аминопропан кислота ХЎН*

$CH_2—CH_2—COOH$
$|$
$NH_2$

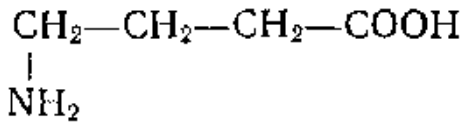
*β-аланин ТН*
*β-аминопропион кислота РН*
*3-аминопропан кислота ХЎН*

$CH_3—CH_2—\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}—COOH$

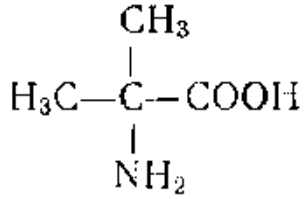
*α-аминомой кислота РН*
*2-аминобутан кислота ХЎН*



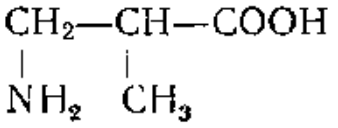
*β-аминомой кислота РН*
*3-аминобутан кислота ХЎН*



*γ-аминомой кислота РН*
*4-аминобутан кислота ХЎН*



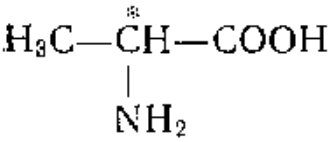
*α-метил-α-аминопропион кислота РН*
*2-метил-2-аминопропан кислота ХЎН.*



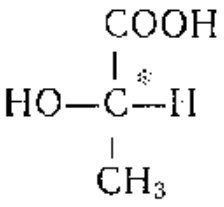
*α-метил-β-аминопропион кислота РН*
*2-метил-3-аминопропан кислота ХЎН*

Табиий шароитда, одатда, α-аминокислоталар учрайди. Академик В. С. Гулевич биринчи марта β-аминокислотани мушак тўқималари моддаларидан ажратиб олишга муваффақ бўлди. Кейинчалик β-аминокислоталар бошқа баъзи бир табиий манбалардан ҳам ажратиб олинди.

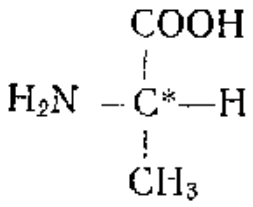
Оксикислоталар группасидаги каби, аминокислоталарда ҳам кўпинча оптик изомерия билан тўқнашилади. Табиий манбалардан олинадиган қарийб ҳамма аминокислоталар оптик активликка эга. Энг оддий оптик актив аминокислоталардан бири α-аминопропион кислота бўлиб, у яна α-аланин деб аталади:



Табиий α-аминокислоталар L-сут кислота конфигурациясига ўхшаш конфигурацияга эга, яъни L-қатор моддаларга киради:



*L-сут кислота*



*L-аланин*

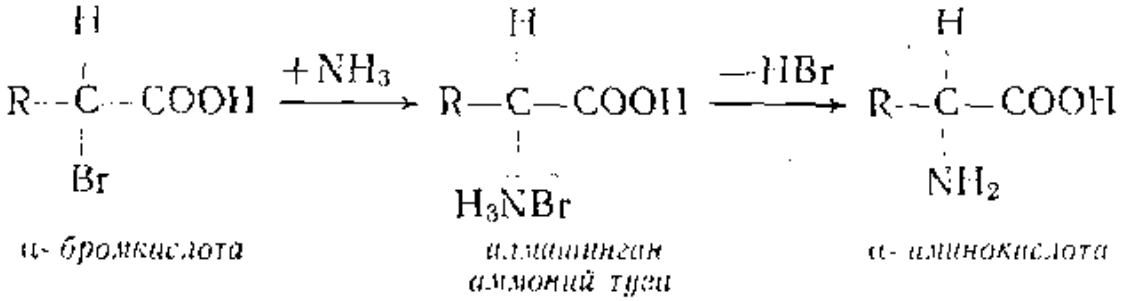
## Олиниш усуллари

α-Аминокислоталар аминокислоталар ичида энг муҳими ҳисобланади. Шунинг учун уларни синтез қилиш усуллари кўп ва яхши ўрганилган. Бу усуллардан асосийлари қуйидагилардир.

1. **Оқсилли моддаларни гидролизлаш.** Илгари айтиб ўтилганидек, оқсиллар гидролизланганда аминокислоталар ҳосил бўлади. Одатда, бунда 20 тача ҳар хил аминокислоталар аралашмаси ҳосил бўлади. Ҳозирги вақтда бу аралашмадан алоҳида тоза аминокислоталарни ажратиб олишга имкон берадиган қатор усуллар ишлаб чиқилган. *Талайгина аминокислоталар кўп миқдорда ана*

шу усулда олинади, чунки бу усул аминокислоталарни синтез қилиб олишга қараганда арзон тушади.

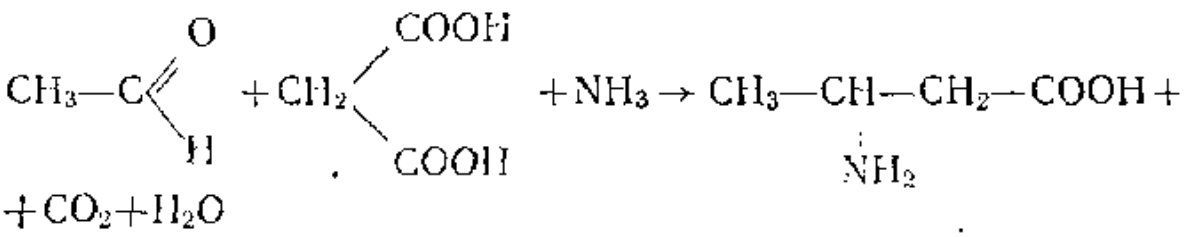
2. **Галогенкислоталарга аммиакни таъсир эттириш.** Галоген кислоталарга, яъни кислоталарнинг галоидли ҳосилаларига аммиакни таъсир эттирилганда аввал бу моддаларнинг молекулалари бирикиб, алмашинган аммоний тузлари ҳосил бўлади, сўнгра эса ортиқча аммиак таъсирида водород галогенид тортиб олинади ва аминокислота ҳосил бўлади:




*α-бромкислота* — *алмашинган аммоний тузи* — *α-аминокислота*

Аминокислоталар олишнинг бу усули аминларни углеводородларнинг галогенли ҳосилалари ва аммиакдан синтезлашга тўлиқ ўхшашдир.

3. β-аминокислоталарни В. М. Родионов усули бўйича малон кислотадан олиш мумкин:

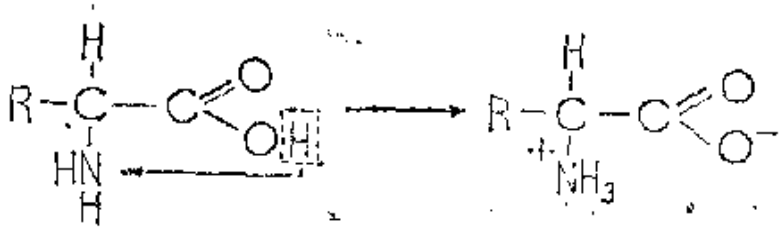



Бу реакция β-оксикислоталарнинг ҳосил бўлиш реакциясига ўхшайди.

**Физикавий хоссалари.** Аминокислоталар қаттиқ кристалл моддалар бўлиб, сувда яхши эрийди. Кўпчилик табиий аминокислоталар молекулаларида асимметрик углерод атоми бўлганидан улар *оптик актив моддалар* ҳисобланади. L-қатори аминокислоталар аччиқ ёки таъмсиз, D-қатори аминокислоталар эса одатда ширин таъмга эга.

**Химиявий хоссалари.** Аминокислоталар бифункционал бирикмалар бўлиб, улар учун қуйидаги реакциялар характерлидир.

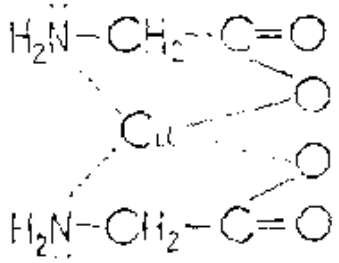
1. **Ички тузларнинг ҳосил бўлиши.** Моноаминомонокарбон кислоталарнинг сувли эритмалари лакмусга нейтралдир. Бу бундай аминокислоталарнинг ҳар бир молекуласида кислотали — карбоксил группа ва асосли —аминогруппа мавжудлиги билан тушунтирилади. Бу функционал группалар бир молекуланинг ўзида ўзаро таъсирлашади ва ички тузлар ҳосил қилади. Аминокислоталарнинг ички тузлари ҳосил бўлишида карбоксил группадан ажралиб чиққан водород иони аминогруппага бирикади, бунда аминогруппа алмашинган аммоний ионига айланади:



*Ички туз молекуласининг икки жойида қарама-қарши зарядлар* бўлиб, молекула $NH_3^+$ кўринишидаги мусбат ионга ва $COO^-$ группа кўринишидаги манфий ионга эга бўлади. Шунинг учун ҳам аминокислота ички тузи молекуласини б и п о л я р и о н, яъни икки қутбга, иккита қарама-қарши зарядга эга бўлган и о н деб аталади.

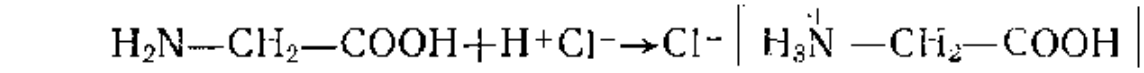
*Аминокислоталар ички тузларининг ҳосил бўлиши* ҳақида фақат улар эритмасининг нейтрал реакцияси эмас, балки уларнинг органик эритувчиларда кам эрувчанлиги, спектрларда соф карбоксил ва соф аминогруппа учун хос бўлган ютилиш чизиқларнинг йўқлиги ҳам далолат беради. Инфрақизил спектрометрда бундай карбоксил группа 1650 $см^{-1}$, аминогруппа — 3320—3360 $см^{-1}$ ютилиш чизиқларига эга бўлади, ваҳоланки соф карбоксил группа 1745 $см^{-1}$, соф аминогруппа 3400—3440 $см^{-1}$ ютилиш чизиқларига эга.

2. **Тузларнинг ҳосил бўлиши.** Аминокислоталар амфотер хоссаларни намоён қилади, яъни улар *асослар билан* ҳам, кислоталар билан ҳам тузлар ҳосил қилади. Асослар билан реакцияга киришганда карбоксилнинг водороди металлга алмашинади ва тузлар ҳосил бўлади. *Бу тузлардан одатда йирик тўқ кўк ёки кўк бинафша ранг кристаллар ҳолида ажраладиган мис тузи энг характерлидир.* Бундай тузда мис иони қўшимча валентликлар билан аминогруппалар билан боғланиб, тўқ кўк рангдаги комплекс ионни ҳосил қилади. Аминокислоталар мис тузларининг, чунончи гликоколнинг мис тузининг тузилишини қуйидагича ифодалаш мумкин.

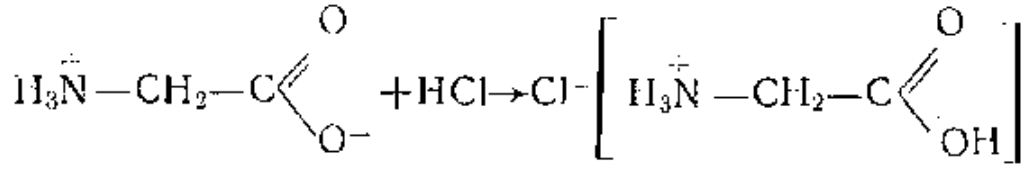


Молекула ичида унинг айрим атомларини боғловчи қўшимча валентликлар ҳисобига ҳосил бўладиган комплекс циклик бирикмалар *ички комплекс бирикмалар* ёки х е л а т л а р дейилади.

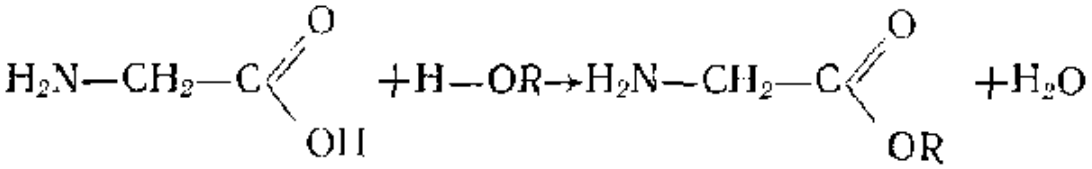
*Аминокислоталар аминогруппа ҳисобига кислоталар билан тузлар ҳосил қилади, масалан:*



Хлорид кислота билан реакцияни аминокислотанинг ички тузи билан ёзсак аниқроқ бўлади:



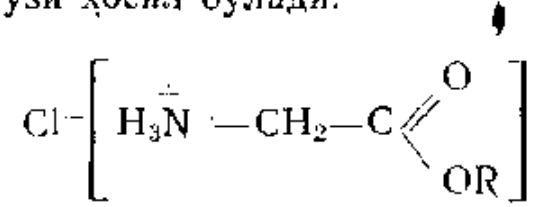
3. **Мураккаб эфирларнинг ҳосил бўлиши.** Аминокислоталар, бошқа органик кислоталар сингари, спиртлар таъсирида мураккаб эфирлар ҳосил қилади:



*аминокислотанинг мураккаб эфири*

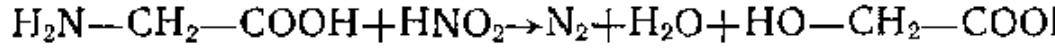
Одатда бу реакцияни катализатор вазифасини бажарувчи қуруқ водород хлорид иштирокида олиб борилади.

Аминокислоталарнинг мураккаб эфирлари эркин аминокислоталарга қараганда кислоталар билан реакцияга анчагина осон киришади ва тузлар ҳосил қилади. Аминокислоталар хлорид кислота иштирокида этерификацияланганда аминокислота эфирларининг хлоргидрат тузи ҳосил бўлади:



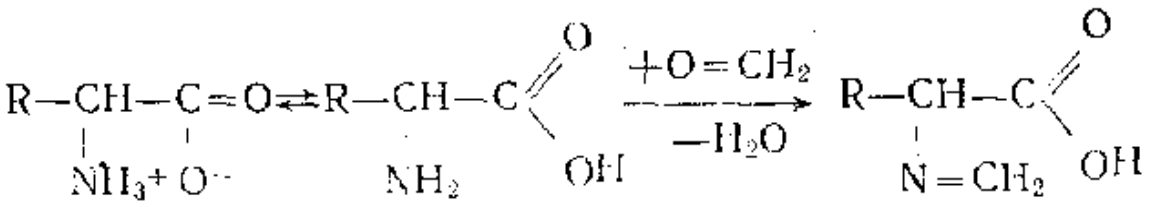
Аминокислоталарнинг мураккаб эфирлари парчаланмай ҳайдалади. Шу туфайли аминокислоталарнинг мураккаб аралашмасини ажратиш учун аввал аралашма этерификация қилиниб, сўнгра ҳайдалади.

4. **Аминсизланиш реакцияси.** Аминокислоталарга нитрит кислота таъсир эттирилганда оксикислоталар ҳосил бўлади:



Бу реакция бирламчи аминларга нитрит кислота таъсир эттирилганда спиртлар ҳосил бўлиш реакциясига ўхшайди.

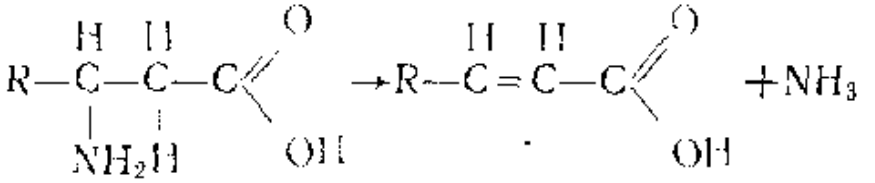
5. **Аминокислоталарга формальдегиднинг таъсири.** Аминокислоталарга формальдегид таъсир эттирилганда N-метиленҳосилалар олинади:



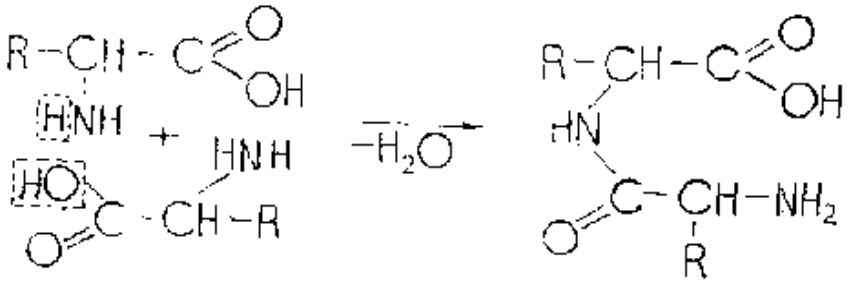
Илгари эслатиб ўтилганидек, аминокислоталар икки туз ҳолида бўлгани учун кислотали ёки асосли хоссаларни намоён қилмайди. Юқоридаги реакцияда қўшилган формальдегид аминогруппани боғлаши туфайли карбоксил группа эркин ҳолда ажралади ва уни ишқор билан титрлаш мумкин. Шунинг учун ҳам формальдегид ишторокида аминокислоталарни титрлаш аминокислоталарнинг миқдорини аниқлашда қўлланади (Зёренсен усули).

6. **Аминокислоталарнинг специфик хоссалари.** Аминокислоталарнинг специфик хоссалари уларнинг қиздиришга бўлган муносабатида намоён бўлади. Аминокислоталар қиздирилганда аминогруппанинг карбоксил группага нисбатан қандай ҳолатда жойлашганлигига қараб ҳар хил моддалар ҳосил бўлади. Қиздирилганда $\alpha$- ва $\gamma$-аминокислоталар молекуласидан сув ажратиб чиқаради ва ангидридсимон бирикмалар ҳосил қилади.

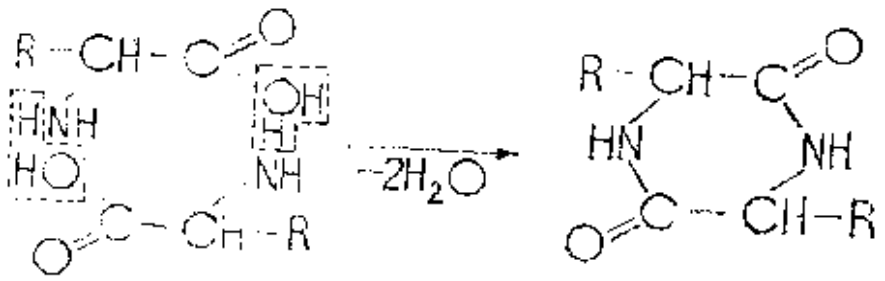
$\beta$-Аминокислоталар бундан мустасно бўлиб, қиздирилганда сув эмас, балки аммиак ажратиб чиқаради ва тўйинмаган кислоталарга айланади:



*Қиздирилганда икки молекула $\alpha$-аминокислотадан бир молекула сув ажралиб чиқиб тўлиқ бўлмаган ангидрид ёки икки молекула сув ажралиб чиқиб тўлиқ ангидрид ҳосил бўлади.* Бир молекула сув ажралиб чиқиб ҳосил бўлган тўлиқ бўлмаган ангидридлар *дипептидлар деб аталади*:



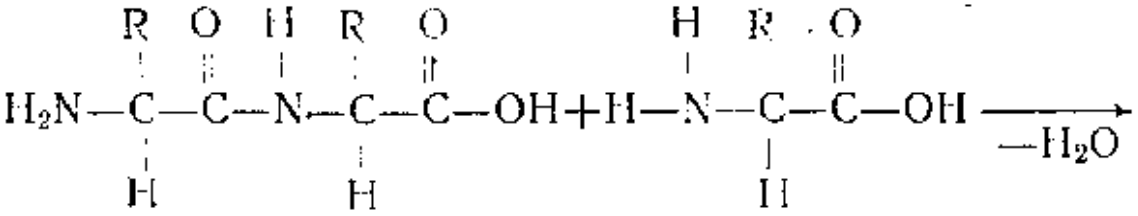
Икки молекула сув ажралиб чиқиб ҳосил бўлган тўлиқ ангидридлар циклик бирикмалар бўлиб, дикетопиперазинлар деб аталади:



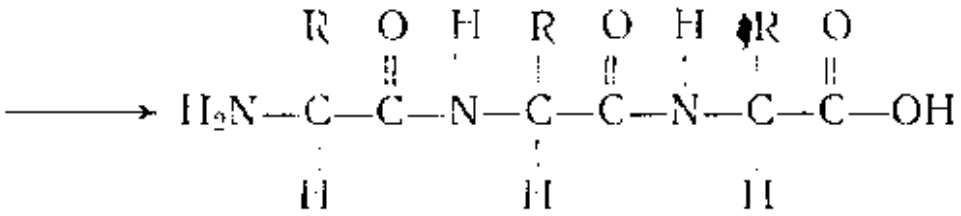
α-Аминокислоталарнинг дикетопиперазинлар мустаҳкам олти аъзоли ҳалқасини ҳосил қилишга мойиллиги шунчалик кучлики, улар қиздирилганда амалда асосан дикетопиперазинлар ҳосил бўлади. Кейинчалик дикетопиперазинлар аста-секин бир молекула сувни бириктириб олиш билан гидролизланиб дипептидларга айланади.

Дикетопиперазинларнинг ҳосил бўлиши оксикислоталардан лактидларнинг ҳосил бўлишига жуда ўхшаш.

Дипептидлар, дастлабки аминокислоталар каби, битта эркин карбоксил группа ва битта эркин аминогруппа сақлайди. Шу туфайли дипептид молекуласи яна бир молекула аминокислота билан таъсирлашади, натижада бир молекула сув ажралиб чиқиб, тўлиқ бўлмаган ангидрид — трипептид ҳосил бўлади:



*дипептид* *аминокислота*



*трипептид*

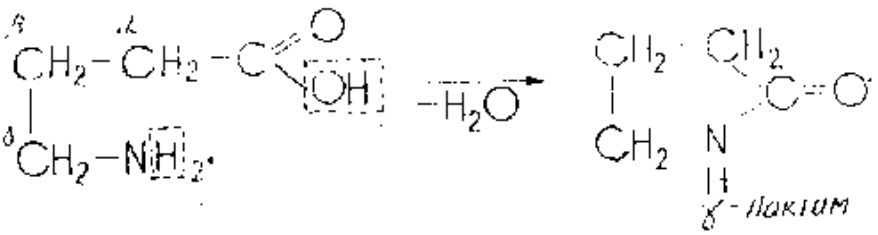
Реакция маҳсулоти — трипептид яна бир молекула α-аминокислота билан реакцияга киришиши ва тўртта аминокислота қолдиғи сақлаган тетрапептидга айланиши мумкин ва ҳоказо.

Шундай қилиб, тўлиқ бўлмаган ангидрид типидаги кўпгина аминокислота қолдиқларидан тузилган моддалар полипептидлар дейилади. Ҳамма пептидлар учун пептид боғи, яъни —C(=O)—N(H)— группа характерлидир.

Ҳар хил синтетик усулларни қўллаш билан Фишер молекуласида 18 тагача аминокислота қолдиқларини тутган турли полипептидларни олишга муваффақ бўлди. Пептид типида тузилган мод-

далар жуда мураккаб оқсил молекуласининг тузилишида катта роль ўйнайди.

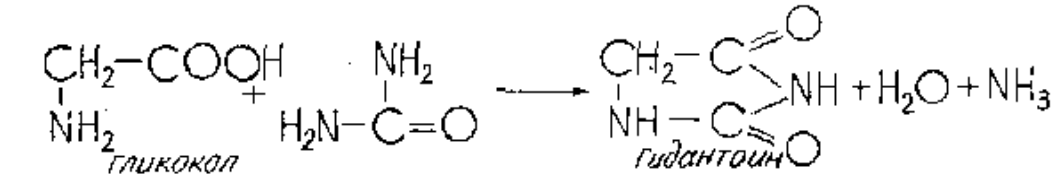
γ - Аминокислоталар молекуласидан сувни осон ажратиб γ - лактам деб аталадиган циклик бирикмаларни ҳосил қилади:



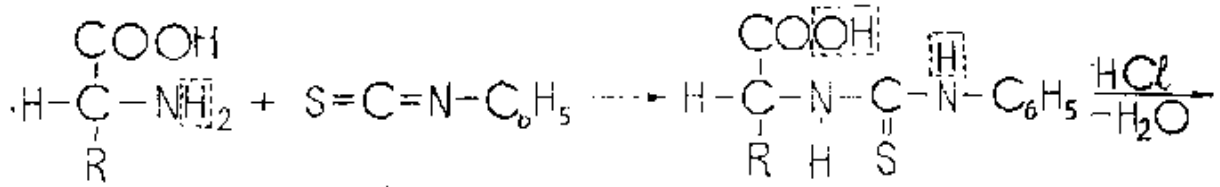
γ - лактам

γ - Лактамларнинг ҳосил бўлиши γ - оксикислоталардан лактонларнинг ҳосил бўлишига ўхшашдир.

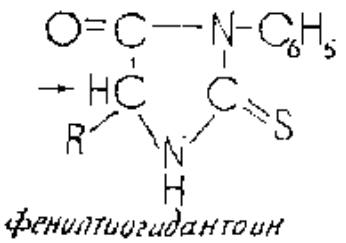
7. **Гидантоин ва фенилтиогидантоинларнинг ҳосил бўлиши.** α- Аминокислоталар мочевина билан реакцияга киришиб гидантоин, фенилизотиоцианат билан эса фенилтиогидантоинларни ҳосил қилади:



гликокол гидантоин



α-Аминокислота Фенилизотиоцианат



Фенилтиогидантоин

Тиогидантоин ҳосил қилиш реакцияси полипептидларнинг бирламчи структурасини аниқлашда катта аҳамиятга эга.

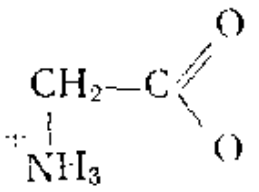
## Алоҳида намояндалари

**Бир асосли моноаминокислоталар** молекуласида битта карбоксил ва битта аминогруппа сақланади. Улардан биз глицин, аланин, валин, лейцин ва изолейцинлар билан танишамиз.

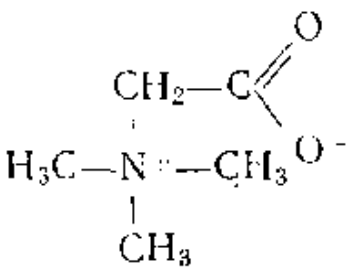
**Глицин, гликокол** ёки аминосирка кислота $H_2N-CH_2-COOH$ 292°С да суюқланадиган кристалл модда бўлиб, ҳайвон елимини кислотали гидролиз қилиш билан кўп миқдорда олинади. У ипак

оқсиллари гидролизланганда кўп миқдорда ҳосил бўлади. Хлорсирка кислотага аммиак таъсир эттириб ҳам гликокол олиш мумкин. Унинг таъми ширин. Гликокол оптик активликка эга эмас.

Азот бўйича тўлиқ метилланган гликоколнинг ички тузи бетаин деб юритилади:



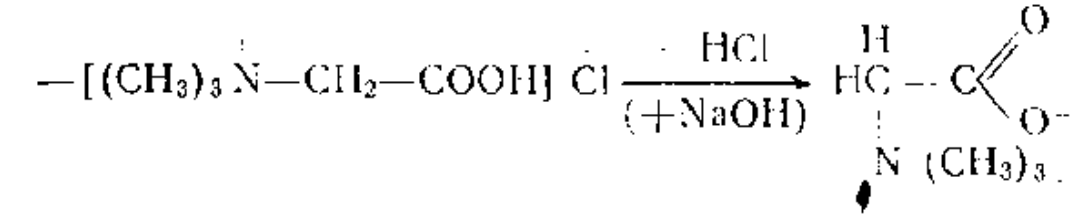
*гликоколнинг ички тузи*



*бетаин*

«Бетаин» деган ном унинг биринчи марта лавлаги (Beta vulgaris) шарбатидан олингани билан боғлиқдир. Бетаин табиатда кенг тарқалган. У ўсимликларда, шунингдек баъзи бир ҳайвонларда сақланади (денгиз қисқичбақаси, шиллиққурт). Бетаин триметиламин билан хлорсирка кислотанинг ўзаро таъсири натижасида *синтетик йўл билан олиниши мумкин:*

$$(CH_3)_3N+Cl—CH_2—COOH\rightarrow$$



Эркин бетаин — сувда яхши эрийдиган кристалл модда. Тўртламчи аммоний бирикмаларнинг ички тузлари бетаинлар группаси деб аталади, юқорида кўриб ўтилган бетаин эса уларнинг энг оддий намояндаси ҳисобланади.

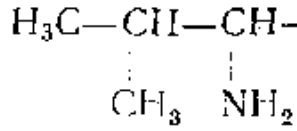
**Аланин** ёки $\alpha$-аминопропион кислота $CH_3—\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}—COOH$ 295°С да суюқланадиган кристалл модда, табиатда учрайди, қутбланган нур сатҳини ўнгга буради. Синтетик аланин оптик актив эмас. L (+)-Аланин ипак фибриони гидролизланганда кўп миқдорда, бошқа оқсил моддалар гидролизланганда эса оз миқдорда ҳосил бўлади.

**β-Аланин** ёки β-аминопропион кислота $H_2\overset{\displaystyle\beta}{C}—\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH_2}}—COOH$ биринчи марта В. С. Гулевич томонидан мушакларда дипептид ҳолида топилган. Илгари айтиб ўтилганидек, В. М. Родионов ва

унинг илмий ходимлари β-аминокислоталарни синтезлаш усулини ишлаб чиқдилар.

β-Аланин асимметрик углерод атомини сақламайди, шунинг учун ҳам оптик активликка эга эмас.

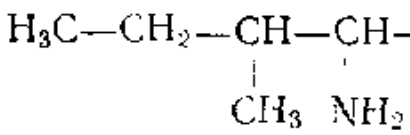
**Валин** ёки α-аминоизовалериан кислота



тирик организм учун жуда муҳим аҳамиятга эга бўлган алмашинмайдиган аминокислота ҳисобланади.

**Лейцин** ёки α-аминоизокапрон кислота, 4-метил-2-аминопентан кислота $H_3C—CH(CH_3)—CH_2—CH(NH_2)—COOH$ кўпчилик оқсил моддалар, чунончи қон гемоглобини, казеин, тухум альбумини гидролизланганда кўп миқдорда ҳосил бўлади. Табиий лейцин товланувчи кристалл модда (грекча «лейкос» — оқ ялтироқ демакдир).

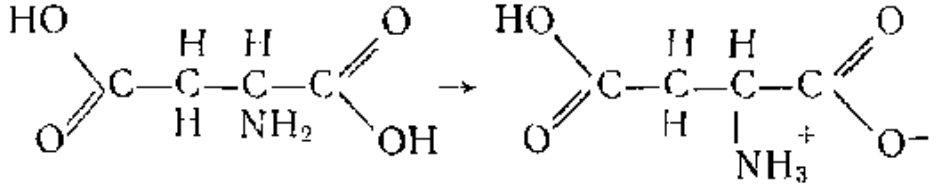
**Изолейцин** ёки 3-метил-2-аминопентан кислота.



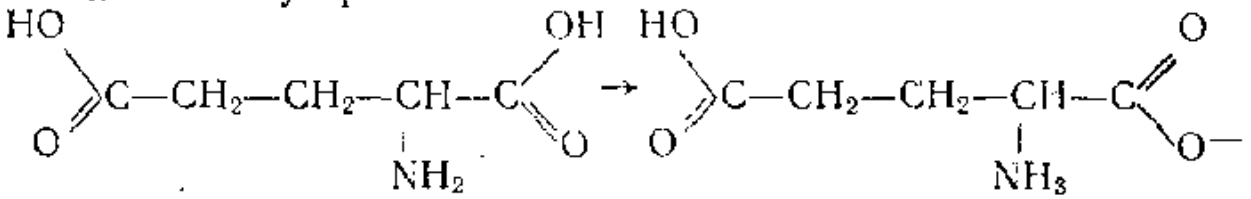
Лейцин каби кўпчилик оқсилларда сақланади.

**Икки асосли моноаминокислоталар.** Икки асосли моноаминокислоталар — иккита карбоксил ва битта аминогруппа сақловчи аминокислоталардир.

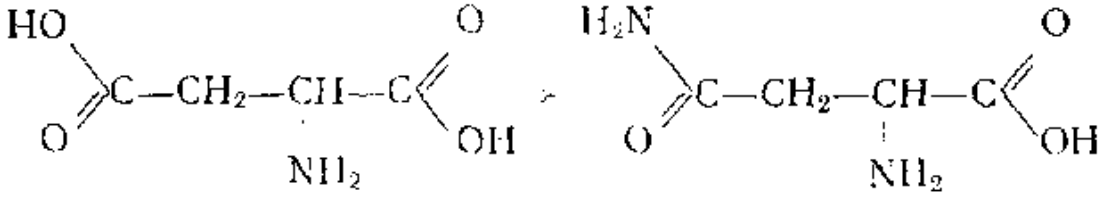
**Аспарагин кислота** ёки аминокаҳрабо кислота ва **глутамин кислота**



ёки α-аминоглутар кислота:

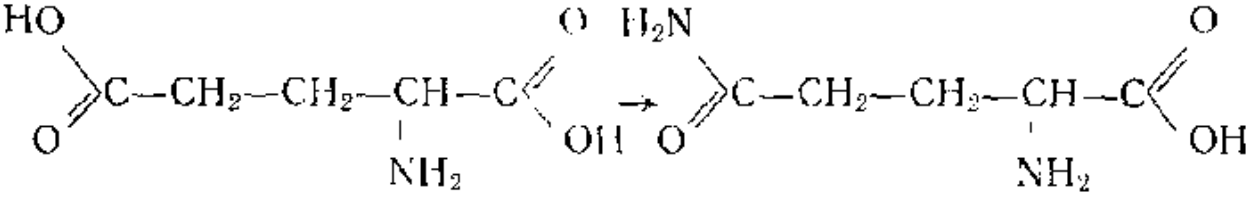


Бошқа икки асосли моноаминокислоталар каби, бу кислоталар ҳам нордон реакцияга эга, чунки ички тузлар ҳосил бўлганда уларда биттадан эркин карбоксил группа қолади. Ҳар иккала кислота донмо оқсил моддаларнинг гидролизланиш маҳсулотларида учрайди. Аспарагин кислота ўсимлик ва ҳайвонлар организмида эркин ҳолда ҳам учрайди ва азот алмашинувида муҳим роль ўйнайди. Ўсимликлардаги азот алмашинувида аспарагин кислотанинг тўлиқ бўлмаган амиди — аспарагин катта аҳамиятга эга:



*аспарагин кислота* *аспарагин*

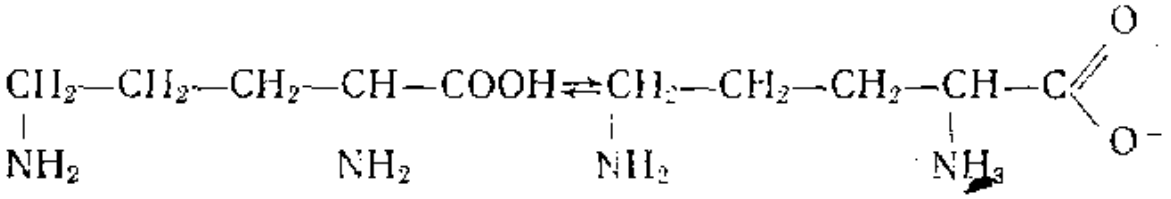
Глутамин кислотанинг тўлиқ бўлмаган амиди — глутамин ўсимлик ва ҳайвонлар организмида муҳим роль ўйнайди:



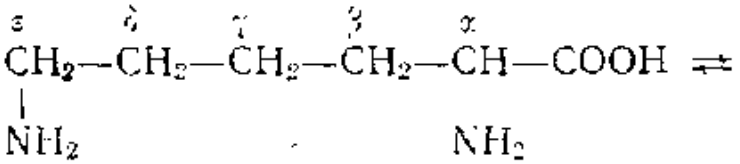
*глутамин кислота* *глутамин*

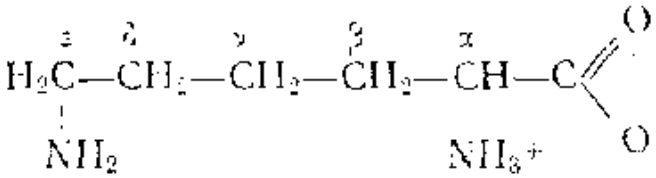
**Бир асосли диаминокислоталар.** Бир асосли диаминокислоталар битта карбоксил ва иккита аминогруппалар сақлайди.

**Орнитин** ёки α, δ-диаминовалериан кислота

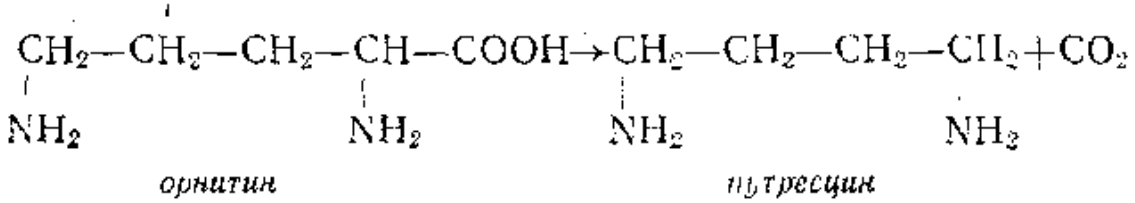


**ва лизин** ёки α, ε-диаминокапрон кислота

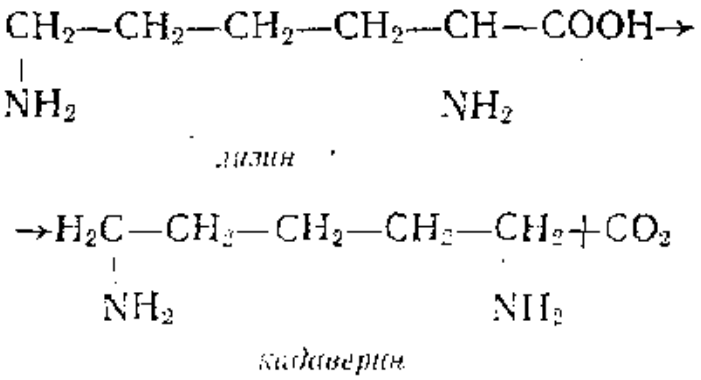




Бу аминокислоталар кучли асосли хоссага эга, чунки ички тузлар ҳосил бўлганда уларда биттадан эркин аминогруппа қолади. Ҳар иккала аминокислота оқсилнинг гидролизида ҳосил бўлади. Оқсиллар чириганда орнитин ва лизин декарбоксилланиб, путресцин ҳамда кадаверинга айланади:



*орнитин* *путресцин*

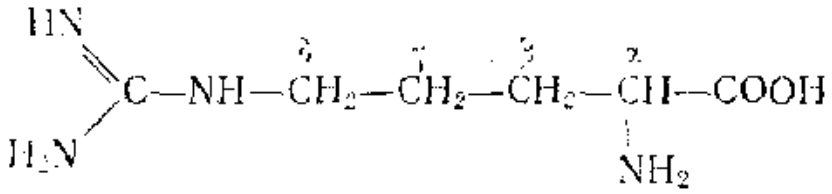


*лизин*



*кадаверин*

L- Аргинан ёки α- амино- δ- гуанидинвалериан кислота 238°С да суюқланадиган, сувда ва спиртда эрийдиган оптик актив кристалл модда.



**Гидроксиаминокислоталар.** Гидроксиаминокислоталар молекуласида карбоксил ва аминогруппалардан ташқари яна гидроксил группа ҳам бўлади. Бу аминокислоталарнинг намояндаларидан серин ва треонин билан танишамиз.

**Серин** ёки α- амино-β- оксипропион кислота цистеинниг кислородли аналогидир: $CH_2—CH—COOH$

$OH \quad NH_2$

Ипак қурти пилласининг оқсили — серицинида кўп миқдорда сақланиши ва ундан олиниши туфайли бу аминокислота серин деб аталган.

Серин декарбоксилланганда аминоспирт-коламинга айланади. Серин фақат оқсилларда эмас, балки липидларда ҳам сақланади, кефалинларнинг баъзи бир турларида коламин ўрнида учрайди.

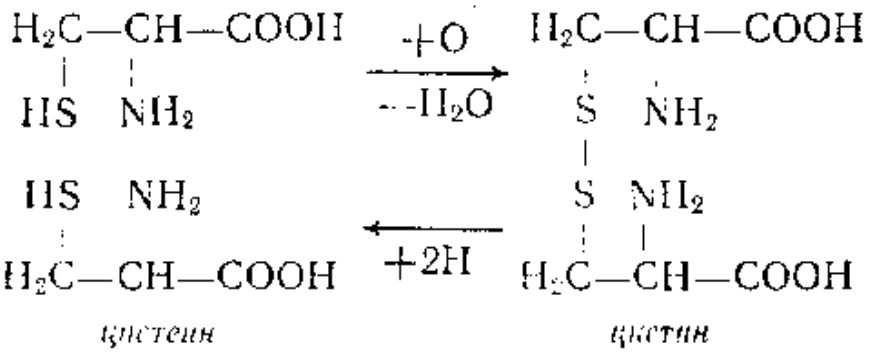
**Треонин** *ёки α- амино-β- оксимой кислота* $H_3C—CH—CH—COOH$

$OH \quad NH_2$

Треонин оқсил таркибида, бошқа аминокислоталар каби, L-конфигурацияда бўлади.

**Олтингугурт сақловчи аминокислоталар.** Олтингугурт сақловчи аминокислоталарга *цистеин, цистин* ва *метионин* киради.

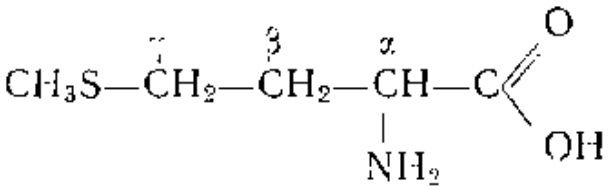
**Цистеин** ва **цистин** ўзаро бир-бирига осон ўтиб туради: *цистеин оксидланганда цистин ҳосил бўлса, цистин оҳиста қайтарилганда* цистеин ҳосил бўлади:




*цистеин* *цистин*

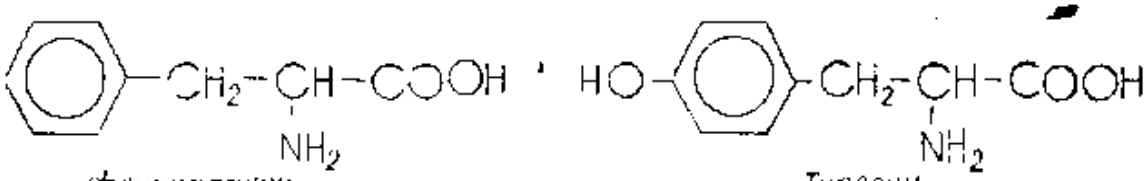
Соч, жун, шох ва пат оқсиллари гидролизланганда кўп миқдорда цистин ҳосил бўлади.

**Метионин** ёки α-амино-γ-метилмеркаптомой кислота



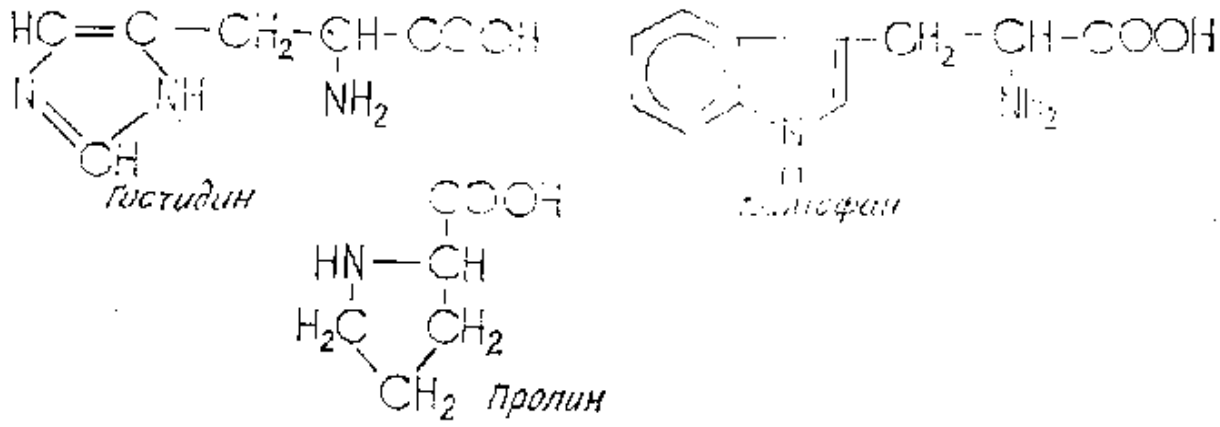

Метионин сувда яхши эрийдиган, спиртда ва эфирда эримайдиган кристалл модда. У 283°С да суюқланади.

Радикалнинг табиатига қараб яна ароматик ва гетероциклик аминокислоталарни кўрсатиш мумкин. Ароматик аминокислоталарга фенилаланин ва тирозин киради:




*Фенилаланин* *Тирозин*

**Гетероциклик аминокислоталарга** гистидин, триптофан ва пролин киради:




*Гистидин* *Триптофан* *Пролин*

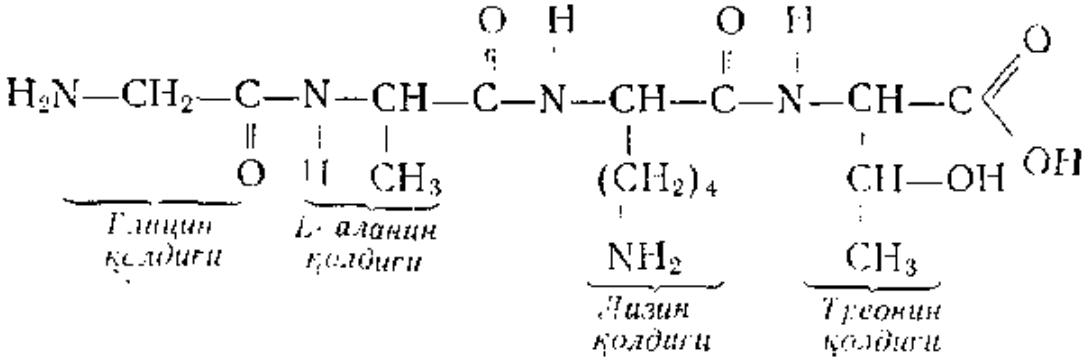
Бу аминокислоталарнинг хоссалари, жумладан, чиритувчи бактериялар таъсирида декарбоксилланиб аминларга ўтиши, тегишли гетероцикларни ўрганиш жараёнида аввал кўриб ўтилган эди.

Шундай қилиб, биз юқорида оқсилларнинг гидролизида ҳосил бўладиган йигирмата аминокислотанинг тузилиши билан танишдик. Бу аминокислоталардан баъзилари инсон организмида синтезланса, бошқалари организмда синтезланмайди, балки организмга уларни сақловчи оқсиллар билан истеъмол қилинади. *Организмда синтезланиши мумкин бўлган аминокислоталар* алмашинадиган, синтезланмайдиганлари эса алмашинмайдиган аминокислоталар дейилади. Алмашинмайдиган аминокислоталар инсон организми учун жуда муҳим аҳамиятга эга. Уларга валин, лейцин, изолейцин, треонин, лизин, метионин, фенилаланин ва триптофан киради. Сут эмизувчи ҳайвонларнинг баъзи бирлари учун аргинин ва гистидин ҳам алмашинмайдиган аминокислоталар ҳисобланади.

## ПОЛИПЕПТИДЛАР

Полипептидлар оқсил моддаларнинг парчаланиш маҳсулотларидир. Полипептидлар группасига баъзи бир гормонлар ва кенг ишлатиладиган антибиотик моддалар, чунончи, С грамицидини киради. Сунъий толалар (капрон, энант) тайёрлашда ишлатиладиган баъзи бир сунъий йўл билан олинадиган полиамид смолалар ҳам тузилиши жиҳатдан полипептидларга яқиндир.

*Биз α-аминокислоталарнинг специфик хоссаларини ўрганиш* жараёнида полипептид занжирининг тузилиши билан танишган эдик. Масалан, глицил-L-аланил-лизин-треонин полипептиди қуйидагича тузилган:




Бу тетрапептид қисқача Глиц-L-Ал-Лиз-Тре деб ёзилади.

Шундай қилиб, жуда кўп пептид боглар орқали боғланган аминокислоталар қолдиқлари *полипептидлар дейилади. Ҳозирги* вақтда оқсил молекулалари бир ёки бир неча полипептид занжирлардан иборат бўлиши мумкинлиги аниқланган. Ҳар бир полипептид занжир очиқ, тармоқланган ва циклик бўлиши мумкин. Очиқ полипептид занжирнинг бир учида эркин ҳолдаги карбоксил группа тутган аминокислота (бу С-учли аминокислота) турса, иккинчи учида эркин ҳолдаги аминогруппа тутган (N-учли аминокислота бўлади. Агар бир полипептид занжирдаги диаминокислотанинг иккита аминогруппасига иккита полипептид занжир бирикса, тармоқланган полипептид занжир вужудга

келади. Циклик полипептид занжирларда бундай аминокислоталар мавжуд бўлмайди.

Полипептидлар ўзаро фақат аминокислоталар қолдиқларининг сони ва характери билангина эмас, балки аминокислоталарнинг полипептид занжирда жойланиш тартиби билан ҳам фарқланади. Оқсил молекулаларининг жуда катта молекуляр оғирликка эга эканлиги ва ғоят хилма-хиллиги шу билан тушунтирилади. Ҳисоблашлар шуни кўрсатдики, ўнта ҳар хил аминокислотадан $10^{10}-10^{9}=9\cdot10^{9}$ ҳар хил декапептидлар тузиш мумкин.

**Полипептидларни ажратиб олиш ва тузилишини аниқлаш.** Полипептидларнинг эрувчанлигидаги фарқ кам бўлгани учун аралашмалардан индивидуал полипептидларни ажратиб олиш учун махсус усуллардан фойдаланилади. Фракцион диализ, тақсимловчи хроматография, адсорбцион хроматография, электрофорез ва бошқалар ана шундай усулларга киради. Ажратиб олинган полипептидни характерлаш, унинг тузилишини аниқлаш учун аминокислоталар таркиби миқдорий анализ қилинади ва полипептид занжирнинг учларидаги группалар аниқланади.

Полипептидларнинг тузилишини ўрганиш икки хил йўналишда олиб борилади: а) полипептидларнинг тўлиқ ва қисман гидролизланишини синчиклаб ўрганиш; б) гидролизнинг энг сўнгги маҳсулоти бўлган аминокислоталардан мураккаброқ моддалар синтез қилиш. Сўнгра синтез қилиб олинган моддалар оқсилларнинг гидролизланиши жараёнида ҳосил бўлган оралиқ маҳсулотлар билан таққосланади.

Полипептид таркибидаги аминокислоталарни аниқлаш учун уни, одатда, суюлтирилган хлорид ёки сульфат кислоталар билан гидролизланади. Бунда ҳамма аминокислоталар туз ҳолида ҳосил бўлади. Триптофан бундан мустасно бўлиб, у гидролиз жараёнида парчаланиб кетади. Шунинг учун ҳам триптофанни аниқлаш учун бошқа усуллар талаб қилинади. Ишқорлар ҳам полипептидларни гидролизлайди, аммо ишқорлар таъсирида кўпчилик аминокислоталар рацематланади. Полипептидларни гидролизлашни яна ферментлар (пепсин, трипсин, эрепсин, пептидазалар) таъсирида ҳам олиб бориш мумкин.

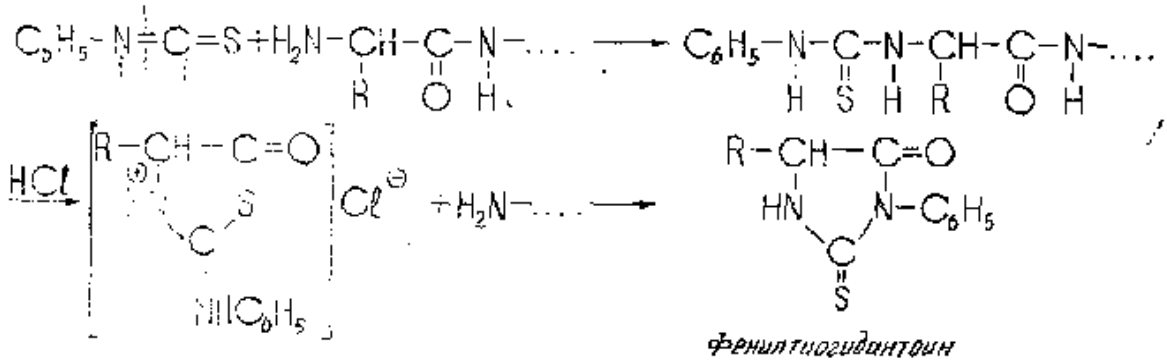
Полипептидларнинг гидролизи натижасида ҳосил бўлган аминокислоталар ҳар хил усуллар билан ажратиб олинади. Бу усулларга Э. Фишер таклиф этган аминокислоталар эфирларини вакуумда фракциялаб ҳайдаш, газли хроматография, қоғозли хроматография ва бошқа усуллар киради.

Аминокислоталар ажратиб олишнинг ва аниқлашнинг энг қулай усулларидан бири уларни ион алмашинувчи смолаларда температура ва pH нинг ҳар хил қийматларда бўлишидир.

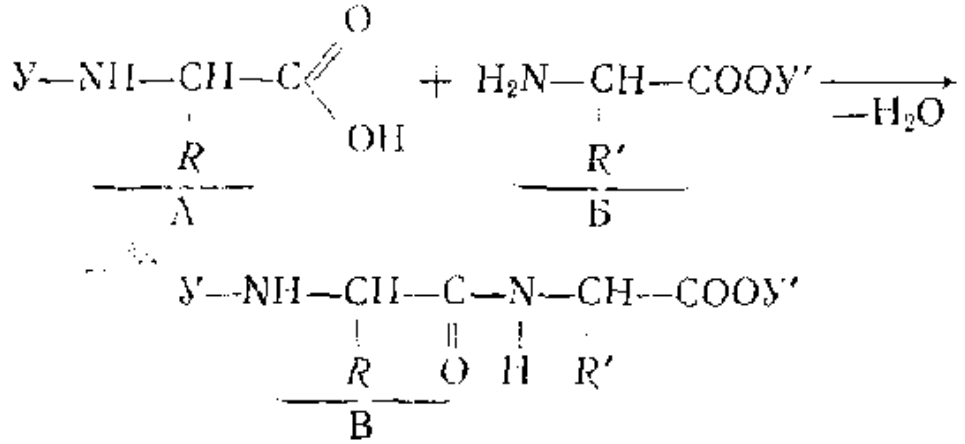
**Полипептид занжирнинг учларидаги группаларни аниқлаш.** Полипептидларнинг тузилишини аниқлашда, унинг учларидаги группаларни аниқлаш муҳим аҳамиятга эга. Бу эса ҳар хил усуллар билан амалга оширилади. Булардан биз Эдман таклиф этган **фенилтиогидантоин** усулини кўриб чиқамиз. Полипептид ва оқсиллар молекуласи учларидаги эркин аминогруппага фенилизотиоциа-

нат таъсир эттирилса тиомочевинанинг тегишли ҳосиласи олинади. Хлорид кислота таъсирида бу ҳосиладан N-учидаги аминокислота 2-фениламинотиазолинон ҳосиласи кўринишида ажралиб чиқади. *Олинган 2-фениламинотиазолинон ҳосиласи осонлик билан фенилтиогидантоинга изомерланган, ажратиб олинади ва тузилиши маълум бўлган аминокислоталар билан таққосланади.*

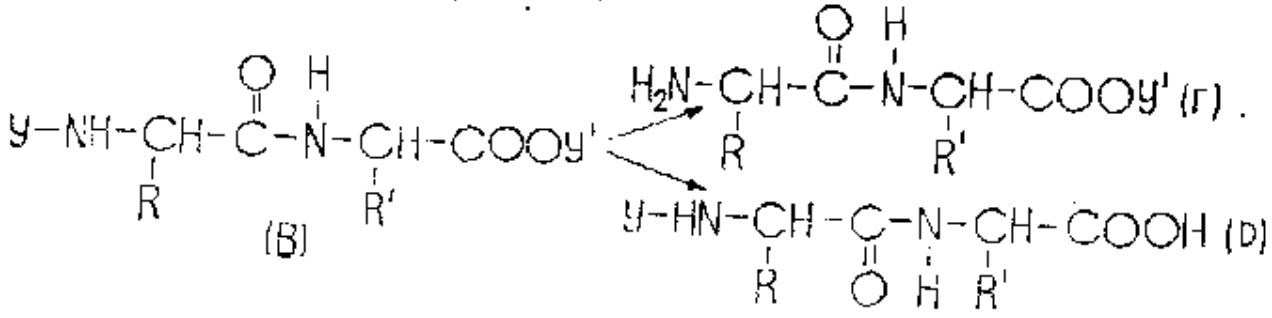
Полипептид ёки оқсил молекуласининг қолдиғи яна юқоридагидек ўзгаришларга учратилиб, натижада кейинги аминокислота фенилтиогидантоин ҳолида ажратиб олинади. Шу усул билан бирин-кетин ўнтагача аминокислоталарни олиш ва шу билан уларнинг кетма-кетлигини, яъни полипептидларнинг бирламчи структурасини аниқлаш мумкин:




**Полипептидларнинг синтези.** Аминокислоталарни маълум тартибда боғлаш учун карбоксил ва аминогруппалар орасидаги номақбул конденсирланишни олдини олувчи «ҳимоя қилувчи группа»лар керак. Бундай ҳимоя қилувчи группалар кейинчалик пептид боғларга тегмаган ҳолда ажралиб чиқиши зарур. Бу шартга жавоб берадиган полипептид синтези қуйидагича олиб борилади:



Аминогруппаси (У) группировка билан ҳимоя қилинган аминокислота (А) *карбоксил группаси (У′) билан ҳимоя қилинган* аминокислота (Б) билан конденсатланади. Бунда тўлиқ ҳимоя қилинган дипептид (В) ҳосил бўлади. Сўнгра дипептид (В) дан ё У, ёки У′ танлаб чиқариб юборилади. Бунда ёки карбоксил, ёхуд аминогрулпа эркин ҳолда ажралиб чиқади:



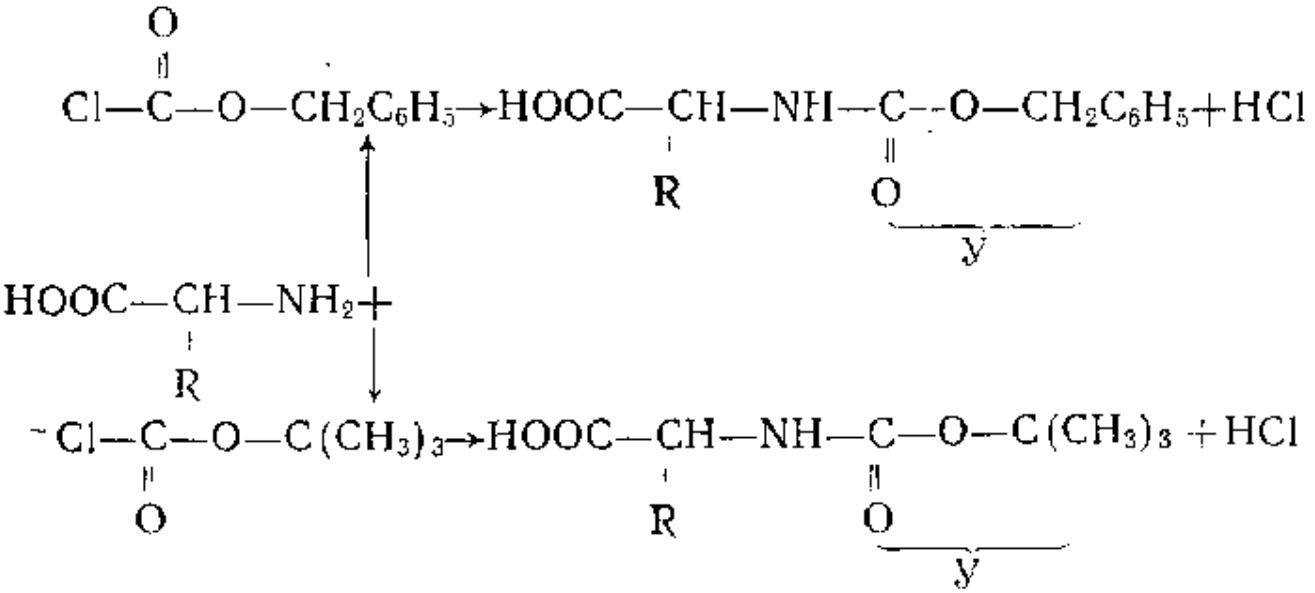
Ҳосил бўлган алмашинган (Г) ёки (Д) пептидлар функционал группаларидан бири алмашинган кейинги молекула аминокислота билан конденсатланади ва ҳоказо.

α- Аминокислоталар аминогруппасини ҳимоя қилиш учун ацилласш реакцияси ёрдамида аминогруппага электроноакцептор ўринбосарлар (У группировка) киритилади. Натижада, аминогруппанинг активлиги камаяди. Кислота хлорангидридлари ва ангидридлари энг яхши ацилловчи реагентлар бўлгани учун улар аминогруппани ҳимоя қилиш учун қўлланилади.

Синтез тугагач ҳимоя қилиш учун киритилган группировка (У) чиқариб юборилади. Бунинг учун кислотали муҳитда гидролизлаш усулини қўллаш мақбул эмас, чунки бу шароитда синтезланаётган пептиддаги пептид боғлар ҳам гидролизланиши мумкин. Шунинг учун амалда карбон кислота хлорангидридлари ва ангидридлари аминогруппани ҳимоя қилишда қўлланилмайди.

Аминогруппани ҳимоя қиладиган реагентларни топиш соҳасидаги тадқиқотлар карбонат кислота хлорангидридининг ҳосилалари энг қулай реагентлар эканлигини кўрсатди. Ҳозирги вақтда бу ҳосилалардан карбобензоксихлорид $C_6H_5CH_2—O—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—Cl$ ва *уч-*

*ламчи*-бутоксикарбонилхлорид $(CH_3)_3C—O—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—Cl$ кенг қўлланилади.



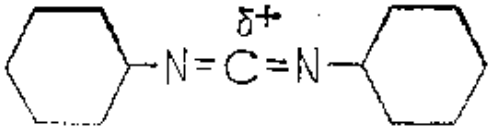
Ҳимоя қилиш учун киритилган карбобензоксигруппани чиқариб юбориш учун ҳимояланган молекула палладий катализаторлигида водород билан қайтарилса, *учламчи*-бутоксикарбонилгруппани чиқариб юбориш учун эса молекулага водород бромид ва сирка кислоталарнинг аралашмаси таъсир эттирилади. Бу шароитда пептид боғ ўзгаришсиз сақланиб қолади.

α-Аминокислоталарнинг карбоксил группасини ҳимоя қилиш учун этерификациялаш реакциясидан фойдаланилади. Кейинчалик карбоксилни ҳимоя қилиш учун киритилган группани чиқариб юбориш учун ҳимояланган молекула ишқорий муҳитда гидролизланади. Бу шароитда мураккаб эфир гидролизланган ҳолда, пептид боғи ўзгаришсиз қолади, чунки ишқорий муҳитда пептид боғ қийинлик билан парчаланади.

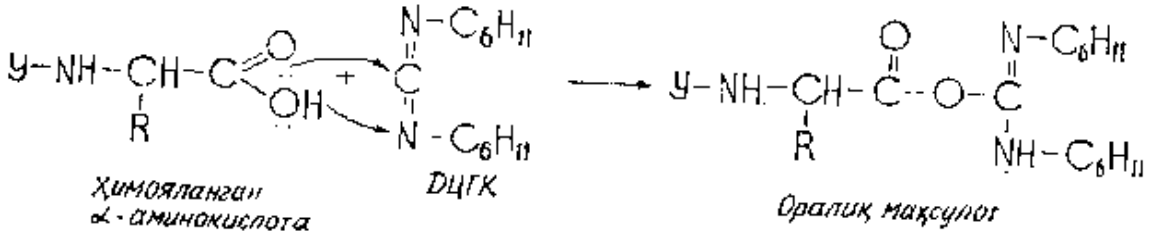
Бир α-аминокислотанинг карбоксил группаси билан бошқа α-аминокислотанинг аминогруппаси орасида пептид боғнинг ҳосил бўлиши нуклеофил ўрин олиш механизми бўйича боради. Гидроксил группанинг карбонил группа билан р, π-таъсирланиши туфайли карбоксил группанинг электрофиллиги юқори эмас. Шунинг учун ҳам бундай реакцияларда катализатор қўллаш ёки карбоксил группани ангидридга ёхуд хлорангидридга ўтқазиш билан активлаш лозим.

Пептидларнинг қаттиқ фазали синтезида қаттиқ модда (полимер) юзаси билан химиявий боғланган ва эркин $NH_2$ группа тутган α-аминокислота аминогруппаси ҳимоя қилинган ва карбоксил группаси активланган бошқа α-аминокислота молекуласи билан ўзаро таъсирлашади.

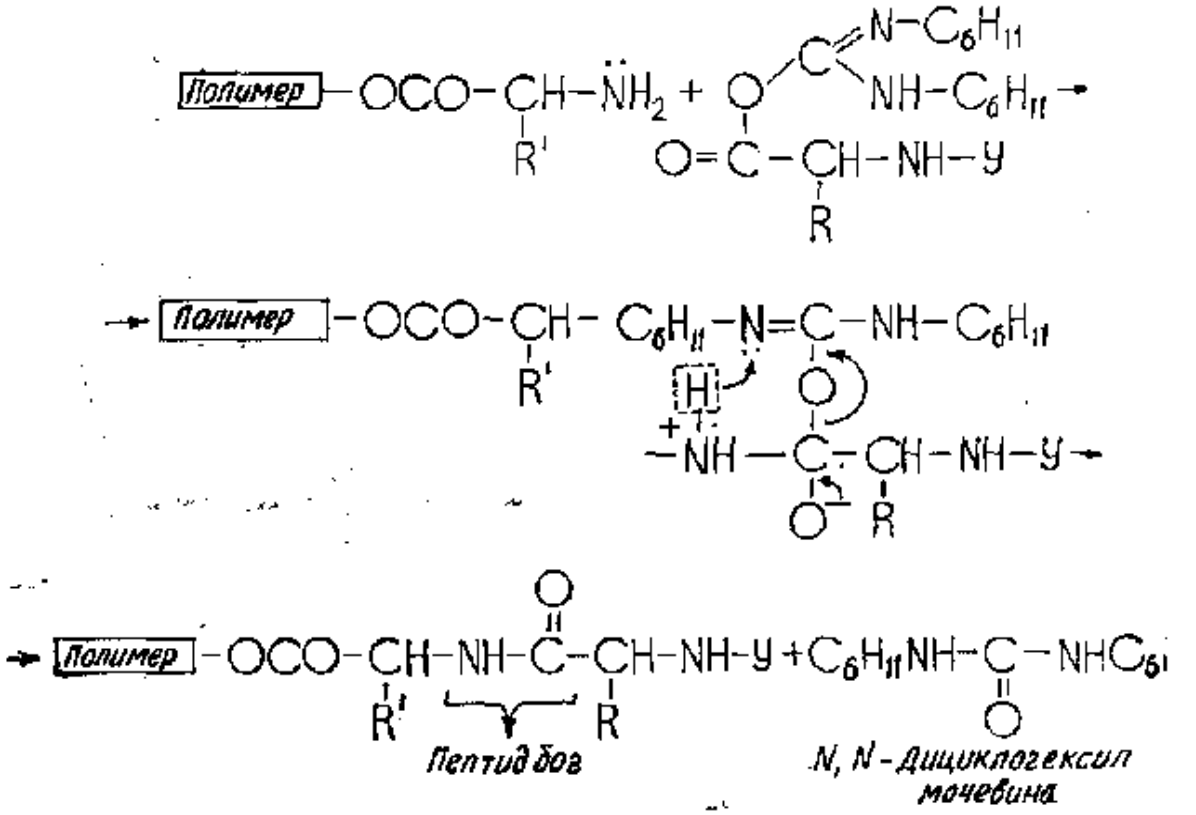
Карбоксил группани активлаш учун аминогруппаси ҳимоя қилинган аминокислотага дициклогексилкарбодиимид (ДЦГК) таъсир эттирилади. ДЦГК кумулятив қўш боғли бирикмадир:



Кумулятив қўш боғлар кучли реакцион хоссага эга. Кислоталар билан ўзаро таъсирлашганда ДЦГК химиявий тузилиши ва реакцион қобилияти ангидридларга ўхшаш оралиқ бирикма ҳосил қилади:




Реакцион қобилияти кучли бўлган оралиқ маҳсулот полимерда маҳкам ўрнашган α-аминокислотанинг аминогруппаси билан реакцияга киришади:




Шундай қилиб, пептидларнинг қаттиқ фазали синтезида α-аминокислотанинг карбоксил группаси дициклогексилкарбодиимид билан активлаштирилади. Бунда ҳосил бўлган кучли реакцион қобилиятли ангидридсимон оралиқ маҳсулот қаттиқ фазада маҳкам ўрнашган α-аминокислота билан реакцияга киришиб алмашинган пептид ҳосил қилади.

Ҳозирги вақтда синтез усули билан бир неча табиий биологик актив полипептидларни синтезлаб олишга муваффақ бўлинди. *Уларга гипофизнинг гормонлари окситоцин (9 та аминокислотадан тузилган), вазопрессин (9 та аминокислотадан тузилган), ошқозон ости бези гормони инсулин (51 та аминокислотадан тузилган) ва антибиотик С грамицидини (10 та аминокислотадан тузилган) киради.*

## ОҚСИЛ МОДДАЛАР ҲАҚИДА ТУШУНЧА

Оқсил моддалар, яъни оқсиллар барча ўсимлик, ҳайвон ва микроорганизмлар ҳаёти учун зарур моддалардир. Ҳаётнинг ўзи ҳам оқсил моддаларнинг мураккаб айланиш процессидир. Ф. Энгельс ҳаёт тушунчасини қуйидагича ифодалаган эди: «Ҳаёт — оқсил моддаларнинг яшаш усулидир, бу яшаш усули эса ўз моҳияти билан мазкур моддаларнинг химиявий таркибий қисмларининг доимо ўз-ўзини янгилаб туришидан иборат». Тирик организм оқсилсиз яшай олмайди, оқсилни билиш ҳаётий жараёнлар моҳиятини билиш демакдир. Оқсилларни ўрганишнинг муҳим аҳамиятга эга эканлиги ана шундан келиб чиқади.

Ҳозирги вақтда оқсил молекулаларининг бир ёки бир қанча полипептид занжирлардан ташкил топганлиги маълум. Оқсил мо-

лекулаларида полипептид занжирлар ё пептид боғлар —C—N—, ёки дисульфид боғлар —S—S— орқали боғланган бўлади. Оқсил молекуласининг полипептид занжирида аминокислота қолдиқлари маълум тартиб билан жойлашади. Бу **оқсил моддалар молекуласи тузилишининг биринчи тартиби** ёки оқсилларнинг бирламчи структураси деб аталади. Бироқ, оқсилларнинг бирламчи структураси уларнинг ҳамма хоссаларини тушунтириб бера олмайди. Полипептид занжирнинг фазода жойланиши алоҳида аҳамият касб этади. Валент бурчакларга ва аминокислота қолдиқларининг ўзаро жойланишига мос равишда полипептид занжир одатда спиралсимон буралган бўлади. Бу **оқсил молекуласи тузилишининг иккинчи тартиби** ёки оқсилларнинг иккиламчи структураси дейилади.

Спиралда полипептид занжирнинг буралишига мойиллиги оқсилнинг бирламчи структураси билан олдиндан аниқланса-да, унинг мустаҳкамлиги спиралнинг қўшни ўрамларидаги CO ва NH группалар орасида водород боғланишнинг ҳосил бўлиши билан аниқланади. Ҳамма вақт ҳам барча полипептид занжирлар спиралсимонланмаган. *Турли оқсиллар ҳар хил даражада спиралланганлиги* билан характерланади. Баъзи бир текширилган оқсилларда спираллашганлик даражаси 11% дан 100% гачадир.

Баъзи бир оқсиллар, масалан соч кератини, чўзилганда α-спираллар шакли чизиқсимон шаклга яқинлашади, қўшни молекулалар орасида молекулалараро водород боғланишлар $\diagup C=O \cdots HN \diagdown$ вужудга келади. Оқсилларнинг бундай иккиламчи структураси *β-структура деб аталади.*

Баъзи бир мураккаб оқсиллар молекуласида оқсилларнинг учламчи ва ҳатто тўртламчи структураси ҳам мавжуд бўлади.

**Оқсилларнинг классификацияси.** Оқсиллар оддий оқсиллар ёки протеинларга ва мураккаб оқсиллар ёки протеидларга бўлинади. Протеинлар фақат аминокислоталар қолдиқларидан иборат ва гидролизланганда фақат аминокислоталар ҳосил бўлади. Мураккаб оқсиллар молекуласида эса оддий оқсиллардан ташқари оқсил бўлмаган қисм — простетик группа бўлади. Мураккаб оқсиллар таркибига простетик группа сифатида углеводлар, нуклеин кислоталар, фосфат кислота, бўёқ моддалар, ёғлар ва шу кабилар киради.

**Протеинлар.** Ҳар хил эритувчиларда эрувчанлигига қараб оддий оқсиллар кичик группаларга бўлинади. Улардан биз альбуминлар ва глобулинлар билан танишиб чиқамиз.

Альбуминлар сувда яхши эрийдиган оддий оқсиллардир, эритмаларига аммоний сульфат тузи қўшиб тўйинтирилганда чўкмага тушади. Альбуминлар тухум оқида (тухум альбумини), қон зардобида (зардоб альбумини), сутда (сут альбумини) бўлади. Альбуминларнинг молекуляр оғирлиги унчалик катта бўлмайди.

Глобулинлар сувда эримайдиган оддий оқсиллардир, улар тузларнинг ўртача концентрацияли эритмаларида, масалан, 8—10% ли $NaCl$, $MgSO_4$ эритмаларида эрийди. Глобулинларни чўктириш учун улар эритмасини ё сув билан суюлтириш ёки эритманинг концентрациясини туз қўшиш билан ошириш лозим. Глобулинлар молекуласи альбуминлар молекуласига қараганда бирмунча йирик. Глобулинлар сутда (сут глобулини) ва қон зардобида (зардоб глобулини) бўлади. Зардоб глобулинининг баъзи бир фракциялари юқумли касалликларга нисбатан организмда иммунитет ҳосил қилиши аниқланган. Глобулинлар яна тухумда, мускулларда ва ўсимликлар уруғи (канон: пўхат) да учрайди.

Одатда, протеинлар жумласига протеиноидлар деб аталувчи оқсиллар ҳам киритилади. Протеиноидлар сувда, тузлар, ишқорлар, кислоталар эритмаларида эримаслиги, гидролизга чидамлилиги билан оқсиллардан фарқ қилади. Бу оқсиллар жумласига *ҳайвонлар организмида муҳим роль ўйнайдиган бир қанча* оқсиллар киради. Тери, соч, тирноқ, шох таркибига кирувчи кератин, ипак таркибига кирувчи фиброин шулар жумласига киради.

**Протеидлар.** Протеидлар таркибидаги оқсилсиз моддалар — простетик группаларнинг хилига қараб бир неча группачаларга бўлинади. Улардан энг муҳим аҳамиятга эга бўлганлари билан танишиб чиқамиз.

Хромопротеидлар — бу группа оқсиллари оқсил қисмдан ва бирор бўёқ моддадан иборат. Хромопротеидлар группасининг вакили гемоглобиндир. Гемоглобин организмда кислород ташувчи сифатида муҳим роль ўйнайди. У глобин оқсили ва бўёқ модда — гемдан иборат. Гем мураккаб тузилишга эга бўлиб, унинг таркибида азот ҳамда темир атомлари бор.

Нуклеопротеидлар — ҳужайра ядроларининг таркибига кириб, гидролизланганда оддий оқсилга ва нуклеин кислоталарга парчаланади. Нуклеин кислоталар ўз навбатида гидролизланиб углевод, фосфат кислота ва пурин ҳамда пиримидин асосларига парчаланади. Нуклеопротеидлар ишқорларда эрийди, кислоталарда эса эримайди.

Фосфопротеидлар — гидролизланганда оддий оқсил билан фосфат кислотага ажралади. Нуклеопротеидлардан фарқ қилиб, гидролизланганда пурин асослари ҳосил қилмайди, кучсиз кислота хоссасига эга. Бу оқсилларнинг вакили сут казеинидир.

Гликопротеидлар — гидролизланганда оддий оқсилга ва углеводга парчаланади, сувда эримайди, суюлтирилган ишқор эритмаларда эрийди. Бу оқсилларнинг вакили сўлакда бўладиган *муцинидир.*

Липопротеидлар — оқсил моддадан ҳамда ёғ ёки ёғсимон моддадан ташкил топган.

Кейинги йилларда оқсилларнинг юқорида келтирилган классификацияси билан бир қаторда бошқача классификациядан ҳам фойдалана бошланди. Бу классификацияга кўра, оқсиллар молекулаларининг шаклига кўра иккита катта группага: а) толали ёки фибрилляр оқсиллар ва б) глобуляр оқсилларга бўлинади.

Толали ёки фибрилляр оқсилларнинг молекулалари узун, ипсимон шаклда бўлади. Жундаги кератин, мускуллардаги миозин ва бошқалар фибрилляр оқсилларга мисол бўла олади.

Глобуляр оқсилларнинг молекулалари шарсимон шаклда бўлади. Альбуминлар, глобулинлар, шунингдек протеидлар глобуляр оқсиллардир. Глобуляр оқсиллар молекулалари фибрилляр оқсиллар молекулаларига қараганда анча мураккаб тузилган, улар организмда муҳимроқ ва мураккаброқ функцияларни бажаради.

**Оқсилларнинг хоссалари.** Баъзи бир оқсиллар (жун, ипак) сувда ёки сувли эритмаларда эримайдиган қаттиқ ҳолатдаги моддалардир. Оқсилларнинг аксарият кўпчилиги сувда ёки тузлар эритмасида яхши эрийдиган суюқ ёки қуюқ ҳолдаги моддалардир.

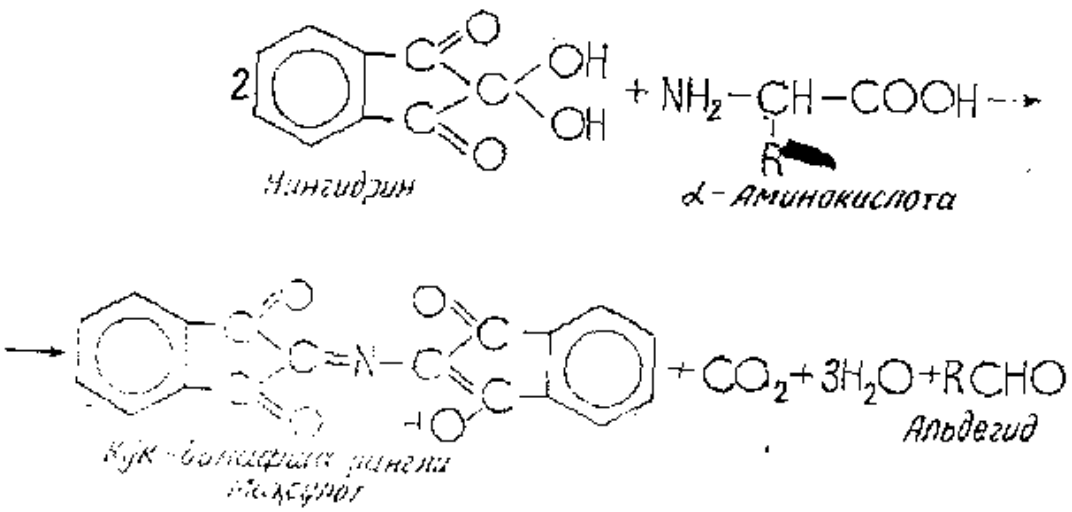
Оқсиллар эритмалари коллоид эритмалардир. Оқсиллар эритмаларига спирт, ацетон, оғир металлар (Cu, Pb, Hg, Fe) тузларининг эритмалари, кислоталар ва бошқалар қўшилса оқсил чўкмага тушади. Оқсиллар эритмаларига ҳар хил концентрацияли тузлар эритмалари қўшиб оқсилларни тозалаш ва бир-биридан ажратиб олиш мумкин. Эритмаларидан чўктирилаётганда баъзи оқсилларнинг тузилиши ўзгаради ва эримайдиган ҳолатга ўтиб қолади, яъни денатурланади. Ҳамма табиий оқсиллар оптик актив моддалардир. Уларнинг кўпчилиги қутбланган нур сатҳини чапга буради, бироқ ўнгга бурадиган оқсиллар ҳам бор.

Аминокислоталар сингари оқсиллар ҳам ўз молекуласида ҳам кислотали, ҳам асосли группаларни сақлайди, шунинг учун ҳам кўпчилик оқсиллар амфотер хоссаларга эга. Бироқ нисбатан кислотали ёки аксинча, асосли характерга эга бўлган оқсиллар ҳам бўлади. Бу оқсиллар молекуласида икки асосли аминокислотанинг ёки диаминокислотанинг мавжудлиги билан тушунтирилади. Оқсил молекуласида икки асосли аминокислота бўлганда, молекула кислотали хоссани белгилайдиган битта озод карбоксил группа сақлайди; диаминокислота мавжуд бўлганда эса асосли хоссани белгилайдиган озод аминогруппа сақлайди.

## α-АМИНОКИСЛОТАЛАР ВА ОҚСИЛЛАРНИ СИФАТ ВА МИҚДОРИЙ АНИҚЛАШ УСУЛЛАРИ

Аминокислоталар ва оқсиллар учун қатор сифат реакциялари мавжуд бўлиб, улар аминокислоталар ва оқсиллар анализининг асосида ётади.

**Нингидрин реакцияси.** α-Аминокислоталар учун умумий сифат реакция унинг нингидрин билан реакциясидир. Реакция маҳсулоти кўк-бинафша рангга бўялган бўлиб, 570 нм соҳада ютилиш максимуми беради.




Бу реакция α-аминокислоталарни миқдоран спектрофотометрик аниқлашнинг ҳам асосида ётади.

Бундан ташқари алоҳида ҳар бир α-аминокислотани ёки бир туркумга кирувчи α-аминокислоталарни аниқлашга имкон берадиган хусусий реакциялар ҳам мавжуд. Қуйида шу реакцияларни кўриб чиқамиз.

**Эрлих реакцияси.** Триптофанни аниқлаш учун унинг эритмасига сульфат кислота иштирокида *пара*-диметиламинобензальдегид қўшилади. Бунда эритма қизил-бинафша рангга бўялади. Бошқа аминокислоталар бу реакцияни бермайди. Бу реакциядан фойдаланиб оқсилнинг парчаланиш маҳсулотларида триптофан миқдоран аниқланади.

**Ксантопротеин реакцияси.** Бу реакция ёрдамида радикалида ароматик характерли ҳалқалар тутган α-аминокислота (фенилаланин, тирозин, гистидин, триптофан) лар аниқланади. Масалан, тирозин нитрат кислота таъсирида нитроланиб сарғаяди. Бунда аминокислотанинг ароматик ҳалқаси нитроланади. Кейин унга аммиак ёки ишқор эритмаси таъсир эттирилса сариқ ранг зарғалдоқ рангга ўтади. Зарғалдоқ рангнинг ҳосил бўлиши фенол гидроксилининг ионланиши ва анион билан ҳалқадаги π-электронлар ўзаро таъсирланишининг кучайиши билан тушунтирилади.

**Биурет реакцияси.** Оқсил эритмасига суюлтирилган мис сульфат ва натрий гидроксид эритмалари таъсир эттирилса кўк-бинафша ранг пайдо бўлади. Бу хил реакция пептид боғли —N—C— (H, O) ҳамма моддаларда содир бўлади.

Мис сульфат тузини ортиқча миқдорда қўшмаслик керак. Акс ҳолда ҳосил бўладиган кўк рангли мис (II)-гидроксид кўк бинафша рангни ниқоблаб, кўринишига ҳалал беради.

**Олтингугуртга хос реакция.** Таркибида олтингугурт сақлаган аминокислоталар — цистин, цистеин, метионин — бор оқсиллар эритмасини ортиқча натрий ишқори эритмаси билан қайнатилиб, сўнгра унга бир неча томчи қўрғошин ацетат $(CH_3COO)_2Pb$ эрит-

маси қўшилса эритма қўнғир-қора рангга бўялади ёки қора чўкма ҳосил бўлади. Бу реакциянинг моҳияти қуйидагича тушунтирилади. Оқсил таркибидаги олтингугурт сақловчи аминокислоталар ишқор билан қайнатилганда аминокислота таркибидаги олтингугурт натрий сульфид $Na_2S$ га ўтади. Ундаги олтингугурт аниони эса қўрғошин катиони билан қўрғошин сульфиднинг қора чўкмасини ҳосил қилади:

$$Na_2S + Pb(CH_3COO)_2 \rightarrow PbS + 2CH_3COONa$$

**Желатин** — ҳайвонларнинг суяк ва тоғайларида сақланадиган коллагеннинг қисман гидролизланиш маҳсулоти. Рангсиз ёки бир оз саргиш тиниқ эластик япроқчалар ёки майда пластинкасимон шаклдаги ҳидсиз модда. Саноатда 0,5% ли натрий хлориддаги 10% ли стерилланган эритмаси ампулада чиқарилади. Желатин эритмаси рангсиз ёки сал-пал бўялган ивиган модда бўлиб, қиздирилганда суюқликка айланади.

Медицинада қоннинг қуюлишини ошириш ҳамда қон кетишини тўхтатиш учун ишлатилади.

**Лизоцим** — оқсил табиатли фермент бўлиб, нисбий молекуляр массаси 15000 атрофида. У организмнинг ҳар хил тўқималари ва суюқликларида, масалан кўз ёши, сўлак, жигар ва талоқда сақланади. Лизоцим, шунингдек, бир қатор микроорганизмларда ҳам топилган.

Медицинада доривор препарат сифатида қўлланиладиган лизоцим товуқ тухумининг оқсилидан олинади. Лизоцим — оқ рангли аморф порошок ёки ғовак масса бўлиб, ундан сирка кислотанинг кучсиз ҳиди келиб туради. Сувда қийин эрийди, спиртда амалда эримайди.

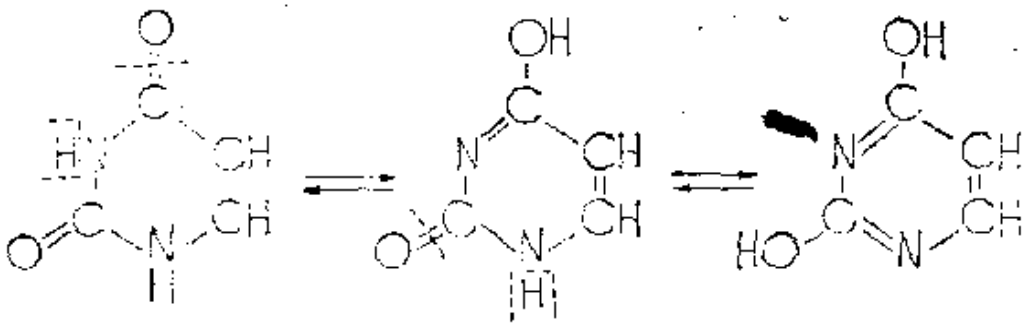
Лизоцим бактерияларга қарши таъсир кўрсатади. Шу билан бирга у яллиғланишга қарши курашда ҳам яхши восита ҳисобланади. Лизоцим сурункали септик ҳолатларни, йирингли процессларни, куйганни, совуққа олдиришни, кўз мугуз пардасининг яллиғланишини даволашда ва бошқа инфекцион касалликларда ишлатилади.

## XVIII боб. НУКЛЕИН КИСЛОТАЛАР

### НУКЛЕИН АСОСЛАРИ. НУКЛЕОТИДЛАР

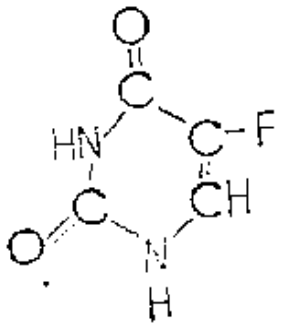
**Нуклеин асослари — пиримидинли ва пуринли асослар.** Пиримидинли асосларга урацил, тимин ва цитозин, пуринли асосларга эса аденин ва гуанин киради.

**Урацил** ёки 2,6-диоксипиримидин шароитга қараб қуйидаги таутомер шаклларда бўлиши мумкин:



*Лактам шакл* *Лактим шакл*

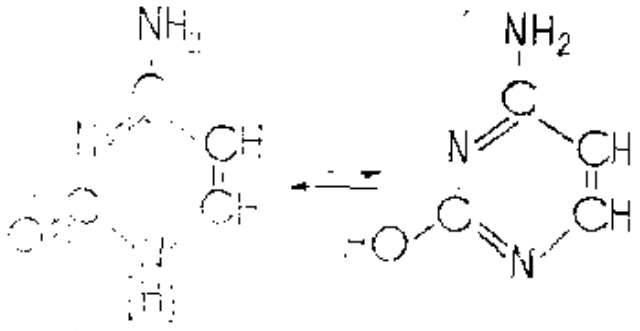
Урацилнинг баъзи бир ҳосилалари медицинада кенг қўлланилади. Ана шундай ҳосилалардан **бири** 5-**фторурацилдир:**



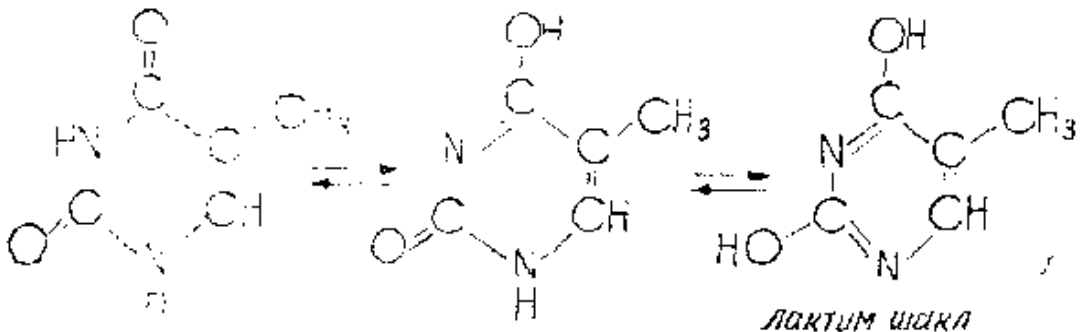
5-фторурацил оқ кристалл модда, сувда кам, спиртда эса жуда кам эрийди. Медицина саноатида унинг **натрийли** тузи 5% ли *эритма ҳолида ампулада 5 мл дан ишлаб чиқарилади.*

5-фторурацил антиметаболитлар группасига киради. У медицинада ўсимталарга қарши курашда, **айниқса ичак** ўсимтасига қарши курашда кенг **ишлатилади.**

**Урацил билан бир қаторда тузилиши жиҳатдан унга яқин бўлган цитозин ва тимин** муҳим аҳамиятга эга. Цитозин 2-окси-6-аминопиримидин бўлса, тимин 5-**метилурацилдир:**



*Лактам шакл* *Лактим шакл*



*Лактим шакл* *Лактим шакл*

Пиримидинли асосларнинг —N—C— группа сақлаган таутомер

H O

шакллари лактам шакллар деб аталади, чунки бундай группа лактамларда сақланади; —N=C— группа сақлаган бошқа таутомер

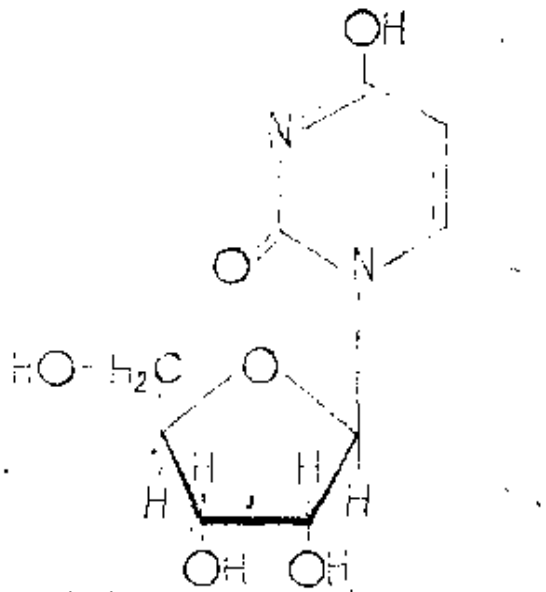
OH

шакл эса лактим шакл деб аталади. Лактам-лактим таутомерия пиримидин ва пурин ҳосилаларида доимо учраб туради.

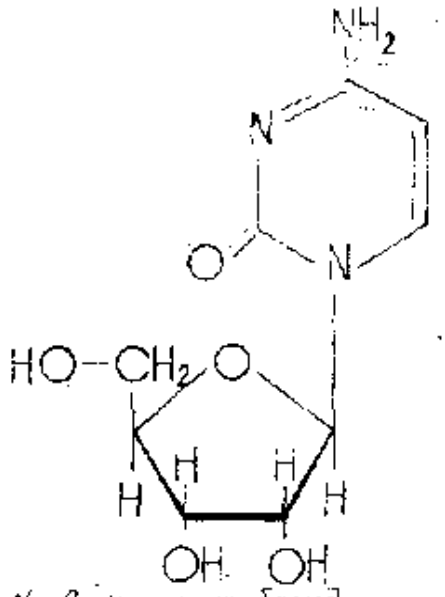
Урацил, тимин ва цитозин асосан лактам шаклда мавжуд. Уларнинг лактим шакллари эса фақат эритмаларда жуда оз миқдорда бўлади, *холос*.

Урацил, тимин ва цитозин сувда эрийдиган, қутбсиз эритувчиларда эса эримайдиган, 300°С дан юқори температурада суюқланадиган моддалардир, улар синтетик усуллар билан ҳам олинади.

Урацил, тимин ва цитозин организмда рибоза ва дезоксирибозанинг N-гликозидлари ҳолида учрайди.



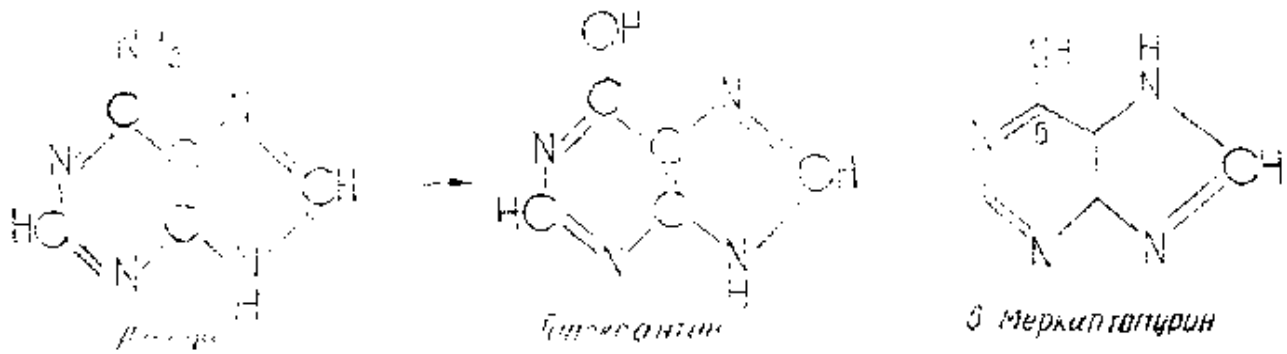
*N, β-Урацилрибозид ёки уридин*



*N, β-Цитозинрибозид ёки цитидин*

**Аденин** ёки 6-аминопурин табиатда кенг тарқалган. Ўсимлик ва ҳайвон тўқималарида (мускул, жигар ва бошқалар) у эркин ҳолда сақланади.

Аденининг аминогруппаси аденаза ферменти, шунингдек нитрит кислота таъсирида осонлик билан гидроксилга алмашинади, натижада аденин гипоксантинга айланади:



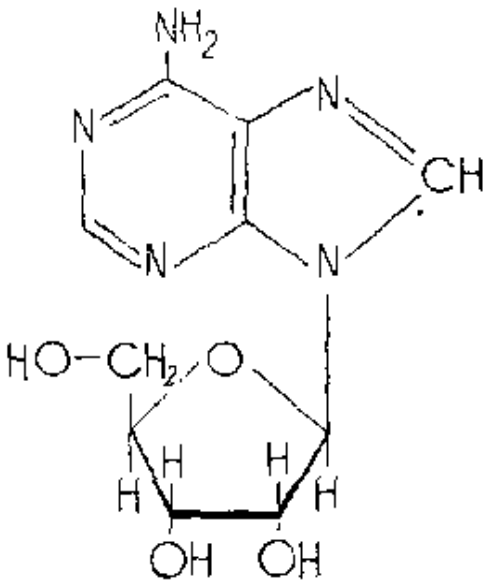
*Гипоксантин*

*6-Меркаптопурин*

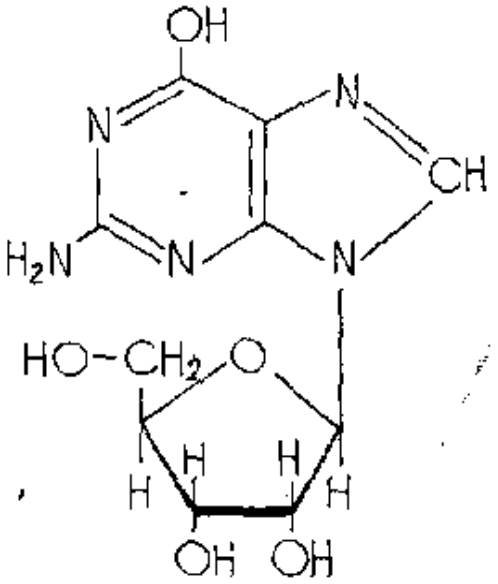
Аденининг структур аналоги 6- меркаптопурин катта аҳамиятга эга. 6- Меркаптопурин — сариқ рангли кристалл модда бўлиб, спирт ва сувда амалда эримайди, қайноқ сувда ва ишқорлар эритмасида эрийди. 6- Меркаптопурин пурин ҳосилаларининг антиметаболитидир. У тузилиши жиҳатдан аденин ва гипоксантинга яқин. Бу бирикмаларнинг структур аналоги бўлган ҳолда 6- меркаптопурин пурин алмашинувига *аткив аралашади* ва *нуклеин кислоталар* синтезини барбод қилади.

6- Меркаптопурин оғир кечаётган лейкозни даволашда ишлатилади. У, шунингдек ревматоидли артрит, сурункали гепатитни даволашда ҳам қўлланилади.

Пиримидин ҳосилалари — урацил, тимин ва цитозинларга ўхшаш аденин ҳам табиатда рибоза ва дезоксирибозанинг N- гликозидлари, *масалан аденозин, кўринишида учрайди:*



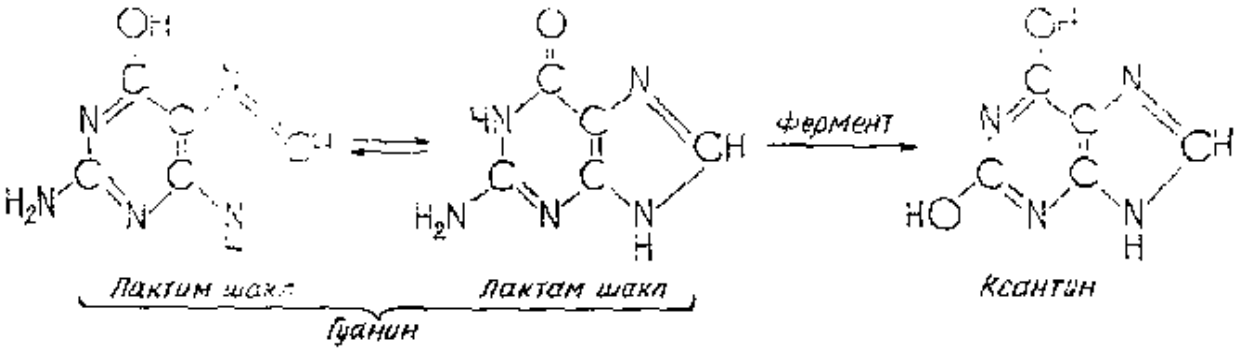
*Аденозин*



*Гуанозин*

**Гуанин** ёки 2- амино-6- оксипурин аденин билан бирга ўсимлик ва ҳайвон тўқималарида сақланади. Гуанин кристаллари балиқ тангачалари, балиқ, судралиб юрувчилар ва амфибия терисида сақланиб, терига ўзига хос жилва бериб туради.

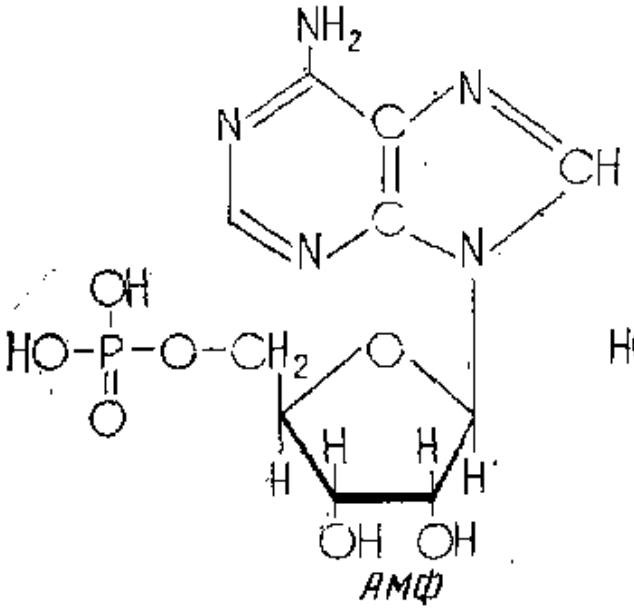
Гуанин сув ва спиртда қарийб эримайди, бироқ кислота ва ишқорларда туз ҳосил қилиб осон эрийди. Гуанин учун ҳам лактам-лактим таутомерия характерлидир. Адениндаги каби гуанин молекуласидаги аминогруппа гуаназа ферменти таъсирида гидроксилга алмашинади. Бунда гуаниндан ксантин ҳосил бўлади:



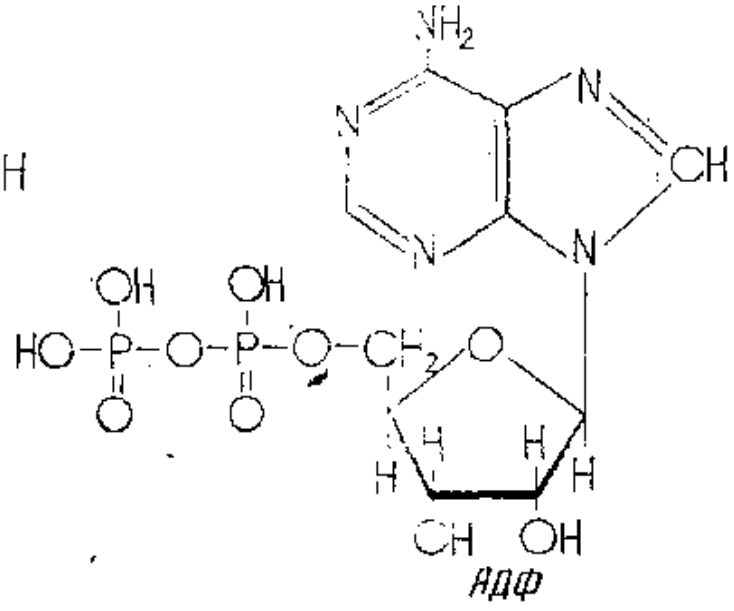
Гуанин ҳам, аденин каби, табиатда рибоза ва дезоксирибозанинг N-гликозидлари, масалан, гуанозин кўринишида учрайди.

Шундай қилиб, биз юқорида кўриб чиққан уридин, цитидин, аденозин ва гуанозинлар пиримидинли ва пуринли асосларнинг рибоза билан ҳосил қилган N-гликозидларидир. Пиримидинли ва пуринли асослар дезоксирибоза билан ҳам ана шундай N-гликозидлар ҳосил қилади. Бундай N-гликозидлар нуклеозидлар деб юритилади. Нуклеозидлар нуклеин кислоталарнинг гидролизланиш маҳсулотларидан ажратиб олинган. Шунинг учун «нуклеозид» номи «нуклеин кислота» номидан келиб чиққан, «озид» қўшимчаси бу моддаларнинг гликозид характерли эканлигини кўрсатади.

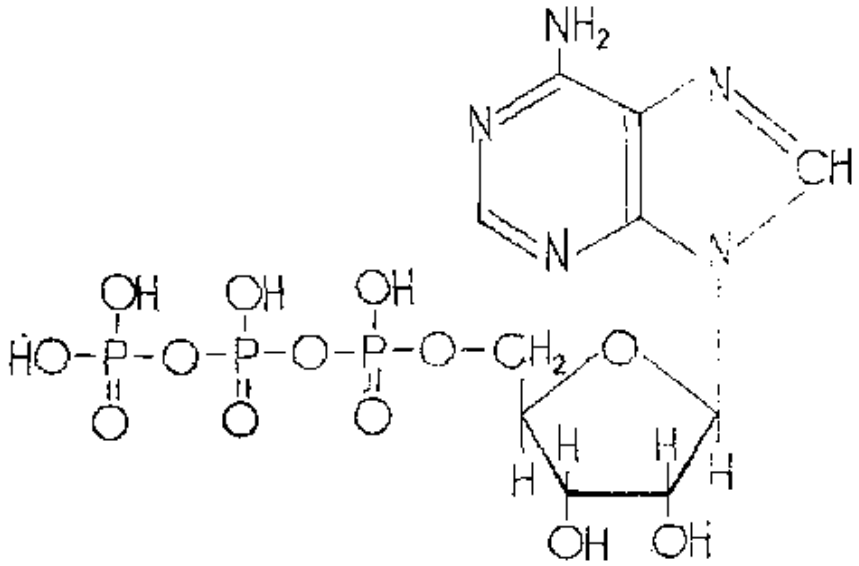
Фосфат кислота билан этерификацияланган нуклеозидлар муҳим роль ўйнайди. Нуклеозидлар таркибидаги шакарнинг, одатда, 5-ҳолатига битта, иккита ёки учта фосфат кислота қолдиқлари занжирсимон бирикиб, нуклеозидмоно-, ди- ва трифосфатлар ҳосил қилади. Масалан, аденозинмонофосфат (АМФ), аденозиндифосфат (АДФ) ва аденозинтрифосфат (АТФ) шулар жумласига киради:



*АМФ*



*АДФ*



*АТФ*

Нуклеозидди- ва нуклеозидтрифосфатлар кўпинча умумлаштирилиб нуклеозидполифосфатлар деб юритилади. Ҳамма фосфатланган нуклеозидлар *нуклеотидлар*, аниқроғи *мононуклеотидлар* группасига киритилади.

**Коферментлар.** Мононуклеотидларнинг ҳаддан ташқари катта аҳамияти уларнинг нуклеин кислоталар тузилишида иштирок этиши *билан чекланмайди. Улар организмда яна бир муҳим роль* ўйнайди — улар коферментлар сифатида модда алмашинувида иштирок этади.

*Коферментлар — бу ферментларнинг кофакторидир: ферментлар* ўзларининг биокаталитик функциясини фақат коферментлар билан биргаликдагина бажаради. Ҳамма ферментлар оқсил моддалардир. Коферментлар, аксинча, оқсиллар эмас, улар оддийроқ тузилишга эга ва анорганик (металл ионлари) ёки органик табиатли моддалардир. Органик коферментлар бирикмаларнинг турли синфига оид бўлади. *Нуклеозидполифосфатлар* коферментларнинг муҳим группасини ташкил қилади. Организмнинг ҳамма тўқималарида эркин ҳолда фақатгина нуклеозидларнинг монофосфати эмас, балки ди- ҳамда трифосфатлари ҳам сақланади. Айниқса аденинсақловчи нуклеотидлар — АМФ, АДФ ва АТФ лар кенг тарқалгандир. Бу нуклеотидлар бир-бирига ўтиб туради. АМФ дан АДФ ва АТФ ҳосил бўлишида сарф бўладиган энергия организмда углеводларнинг оксидланишида ажралиб чиқадиган *энергиянинг бир қисми ҳисобига қопланади. Демак, углеводлар*нинг фотосинтези жараёнида ютилган қуёш энергиясининг бир қисми АДФ ва АТФ молекуласида химиявий энергия ҳолида тўпланар экан.

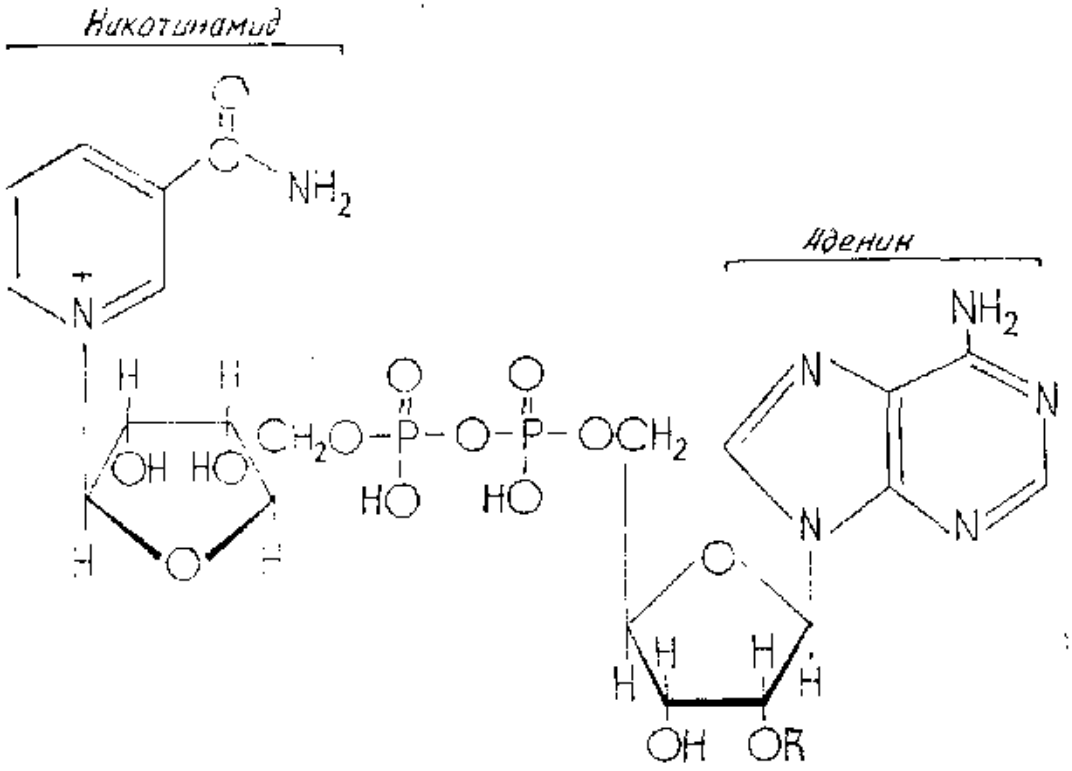
Шунга кўра АДФ ва АТФ молекулаларидаги фосфат кислота қолдиқларининг ангидрид боғлари энергияга ҳаддан ташқари бой. Бу боғлар *макроэргик боғлар дейилади*. Бу макроэргик боғларнинг гидролитик парчаланиши натижасида кўп миқдорда энергия ажралиб чиқади. Агар оддий мураккаб эфир боғи 2000—3000 кал. энергия запаси сақласа, макроэргик боғлар 10000 дан 16000 кал. гача энергия запаси сақлайди.

Аденозинтрифосфат кислота (АТФ) молекуласида катта энергияга эга бўлган полифосфат боғларининг мавжудлиги ҳамда ҳайвонот ва ўсимлик дунёсида кенг тарқалганлиги туфайли у тирик организмларнинг асосий энергетик моддаси ҳисобланади. АТФ энергияси кўп сонли биохимиявий реакцияларда сарфланади. Мускулларнинг фаолиятида АТФ гоят муҳим роль ўйнайди.

Аденинсақловчи коферментлар билан бир қаторда бошқа нуклеотидлар ҳам катта аҳамиятга эга. Чунончи, уридин сақловчи коферментлар углеводларнинг ўзаро бир-бирига ўтишида, *цитидинтрифосфат (ЦТФ) липидларнинг биосинтезида, гуанозинтрифосфат* (ГТФ) оқсиллар синтезида иштирок этади.

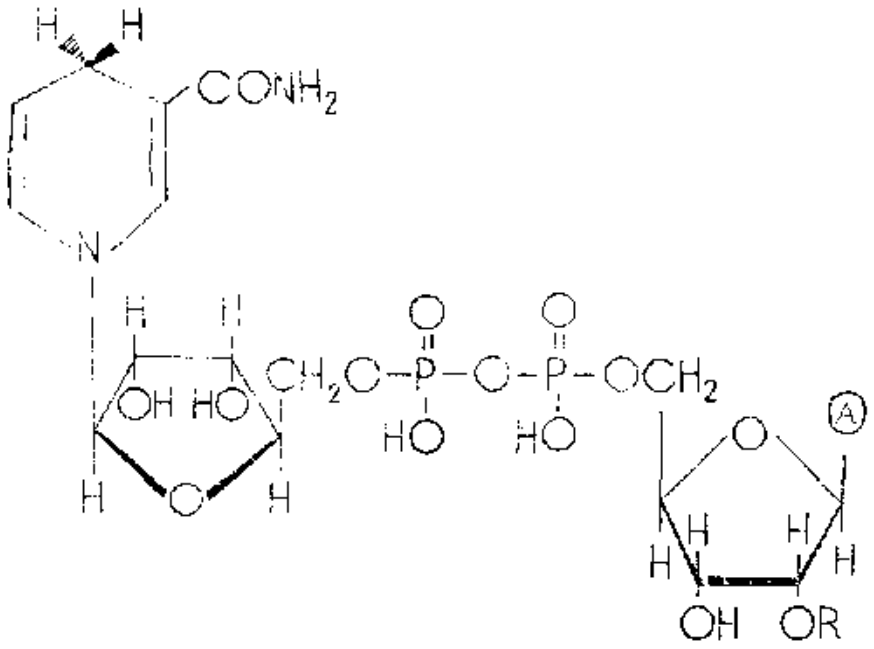
Коферментларнинг яна бир муҳим группасига *никотинамиднуклеотидли коферментлар киради. Никотинамидадениндинуклеотид* (НАД+) ва унинг фосфати (НАДФ+) ўз таркибида пиридиний катионини сақлайди. НАД+ ва НАДФ+ лар организмда содир бў-

ладиган оксидланиш-қайтарилиш процессларида иштирок этади. Уларнинг бу хоссаси молекуладаги пиридиний катионининг гидрид-ионни қайтар бириктириб олиш қобилиятига асосланган. Одатда коферментнинг пиридиний катиони сақлаган қайтарилмаган шакли $НАД^+$ билан, қайтарилган шакли эса НАД·Н билан белгиланади:




R=H *Никотинамидадениндинуклеотид* ($НАД^+$)

$R=PO_3H_2$ *Никотинамидадениндинуклестидфосфат* ($НАДФ^+$)



R=H *Никотинамидадениндинуклеотид* (НАД·Н)

$НАД^+$ иштироки билан организмда борадиган оксидланиш процессини қуйидагича ифодалаш мумкин:

$$НАД^+ + H\text{—субстрат—}H \underset{\longleftarrow}{\overset{\text{фермент}}{\longrightarrow}} НАД.H + H^+ + \text{субстрат}$$

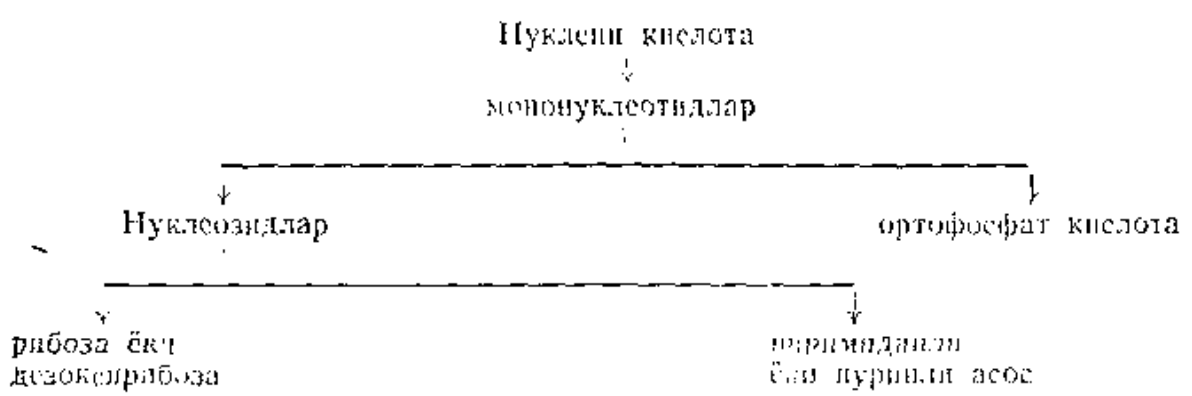
*қайтарилган шакли* — *оксидланган шакли*

Бу реакцияда субстрат протон ва гидрид-ионни ($H^+$ ва $H^-$) йўқотади. $НАД^+$ гидрид- ионни бириктириб 1,4-дигидропиридин ҳосила ($НАД \cdot H$) га айланади, протон эса эркин ҳолда ажралиб чиқади. Энди олинган $НАД \cdot H + H^+$ қайтарилиш билан боғлиқ бўлган бошқа биологик процессларда иштирок этади.

## НУКЛЕИН КИСЛОТАЛАР ҲАҚИДА ТУШУНЧА

Нуклеин кислоталар — юқори молекулали моддалар бўлиб, уларнинг молекуляр оғирлиги оқсиллар молекуляр оғирлигидан ортиқ, у бир неча юз минг ва миллионлар билан ўлчанади. Нуклеин кислоталарнинг юқори молекулали характери, беқарорлиги ва тузилишининг жуда мураккаблиги, уларни ўрганишда анча қийинчиликлар туғдирди. Бироқ кейинги йилларда бу йўналишда анчагина сезиларли муваффақиятларга эришилди: фақатгина нуклеин кислоталар тузилишининг умумий тури аниқланибгина қолмай, балки бир неча энг оддий нуклеин кислоталарнинг тузилиши аниқланиб, принципиал муҳим синтезлар ўтказилди.

Нуклеин кислоталарни мононуклеотидларгача парчалаш мумкин. Мононуклеотидлар ўз навбатида пиримидинли ва пуринли асослар, рибоза ёки дезоксирибоза ва фосфат кислотага гидролизланади:




Молекулаларида рибоза сақлаган нуклеин кислоталар рибонуклеин кислоталар (РНК), дезоксирибоза қолдиғи сақлаганлари эса дезоксирибонуклеин кислоталар (ДНК) деб аталади. ДНК

асосан ҳужайралар ядросида, РНҚ эса асосан рибосомаларда, ҳужайра протоплазмасида ва оз миқдорда ҳужайра ядросида сақланади. ДНҚ да ҳам, РНҚ да ҳам қарийб тўрттадан пиримидинли ва пуринли асослар сақланади. Улардан учтаси ҳам ДНҚ, ҳам РНҚ да сақланиб, ДНҚ даги тўртинчи асос — тимин, РНҚ даги эса урацилдир (18-жадвал).

18-жадвал

**Нуклеин кислоталарнинг таркиби**

| Нуклеин кислота | Шакар қисми | Асослар | Анорганик кислота |
|---|---|---|---|
| ДНҚ | Дезоксирибоза | Аденин (А) Гуанин (Г) Цитозин (Ц) Тимин (Т) | $H_3PO_4$ |
| РНҚ | Рибоза | Аденин (А) Гуанин (Г) Цитозин (Ц) Урацил (У) | $H_3PO_4$ |

Бошқа асослар фақат жуда кам миқдорда сақланади ва улар «минор асослар» деб аталади.

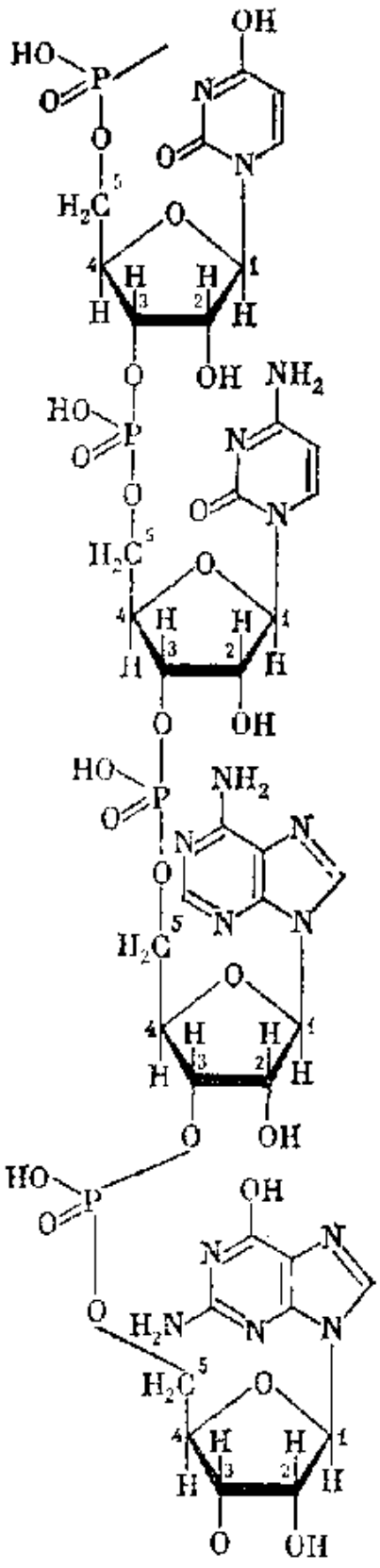
Таркиби анчагина яқин бўлишига қарамай, бу икки группа нуклеин кислоталарнинг вазифаси ниҳоятда ҳар хилдир. ДНҚнинг вазифаси ирсий белгиларни наслдан наслга ўтказиш билан боғлиқ бўлса, РНҚ нинг вазифаси оқсилнинг биосинтези билан боғлиқдир.

Тадқиқотлар натижасида РНҚ ва ДНҚ лар бир хил типда тузилганлиги аниқланди.

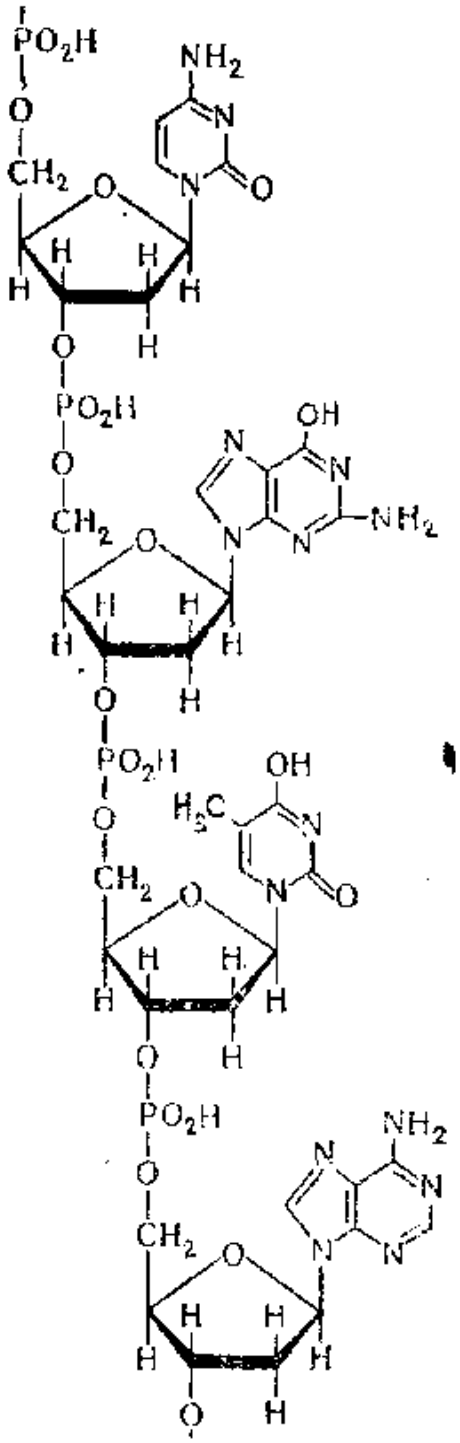
Нуклеин кислоталарда мононуклеотидлар бир-бири билан фосфат кислота қолдиқлари орқали боғланган. Фосфат кислота қолдиғи битта мононуклеотид шакари (рибоза ёки дезоксирибоза)нинг бешинчи углерод атомини бошқа нуклеотид шакарининг учинчи углерод атоми билан боғлайди. Натижада, полиэфир типидаги бирикма ҳосил бўлади. Демак, нуклеин кислоталар нуклеозидларнинг полиэфири экан.

Юқорида айтилганларга асосланган ҳолда РНҚ ва ДНҚ молекулаларининг бир қисмини 540-бетда келтирилган схема кўринишида ифодалаш мумкин.

Полинуклеотид занжирнинг бир учида бошқа мононуклеотид билан боғланмаган фосфат кислота қолдиғи бўлади ва шунинг учун ҳам Р ҳарфи билан белгиланади, полинуклеотид занжирнинг иккинчи учида шакар молекуласи қолдиғининг учинчи ҳолатида фосфат кислота билан боғланмаган эркин спирт гидроксили бўлади ва у занжирнинг ОН учи дейилади.



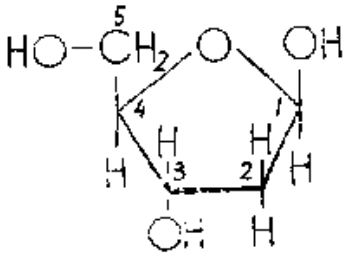
РНК занжирининг бир қисми



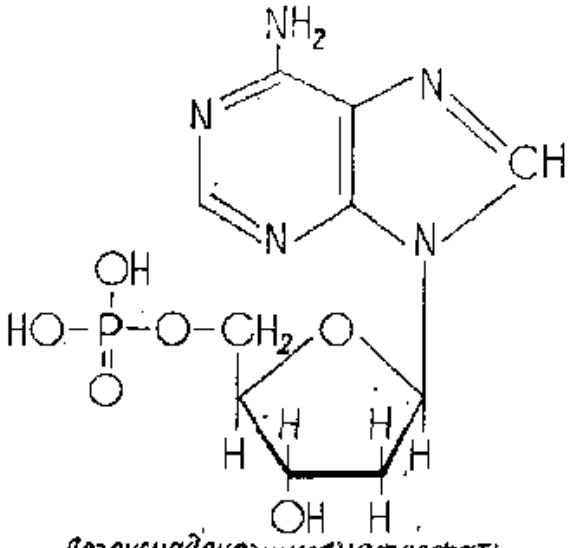
ДНК занжирининг бир қисми

Нуклеин кислоталарнинг тузилиши ҳақидаги юқорида баён этилган тасаввурлар 60-йилларнинг ўрталарида РНҚ (Очоа ва *бошқалар*) ва ДНҚ (Корнберг) нинг ферментатив синтези билан бирмунча тасдиқланди.

**Дезоксирибонуклеин кислоталар.** ДНҚ ларнинг мономер бирлиги дезоксирибонуклеотидлардир. Дезоксирибонуклеотидлар молекуласида шакар компоненти сифатида β-фураноза шаклдаги 2-дезокси-D-рибоза сақланади:



Дезоксирибонуклеотидларда дезоксирибозанинг биринчи углеродидаги гликозид гидроксили пиримидинли ёки пуринли асослар билан N-гликозид ҳосил қилган бўлса, бешинчи ҳолатдаги гидроксил фосфат кислота билан этерификацияланган бўлади. Дезоксирибонуклеотидларга мисол тариқасида дезоксирибоаденозинмонофосфатни кўриш мумкин:

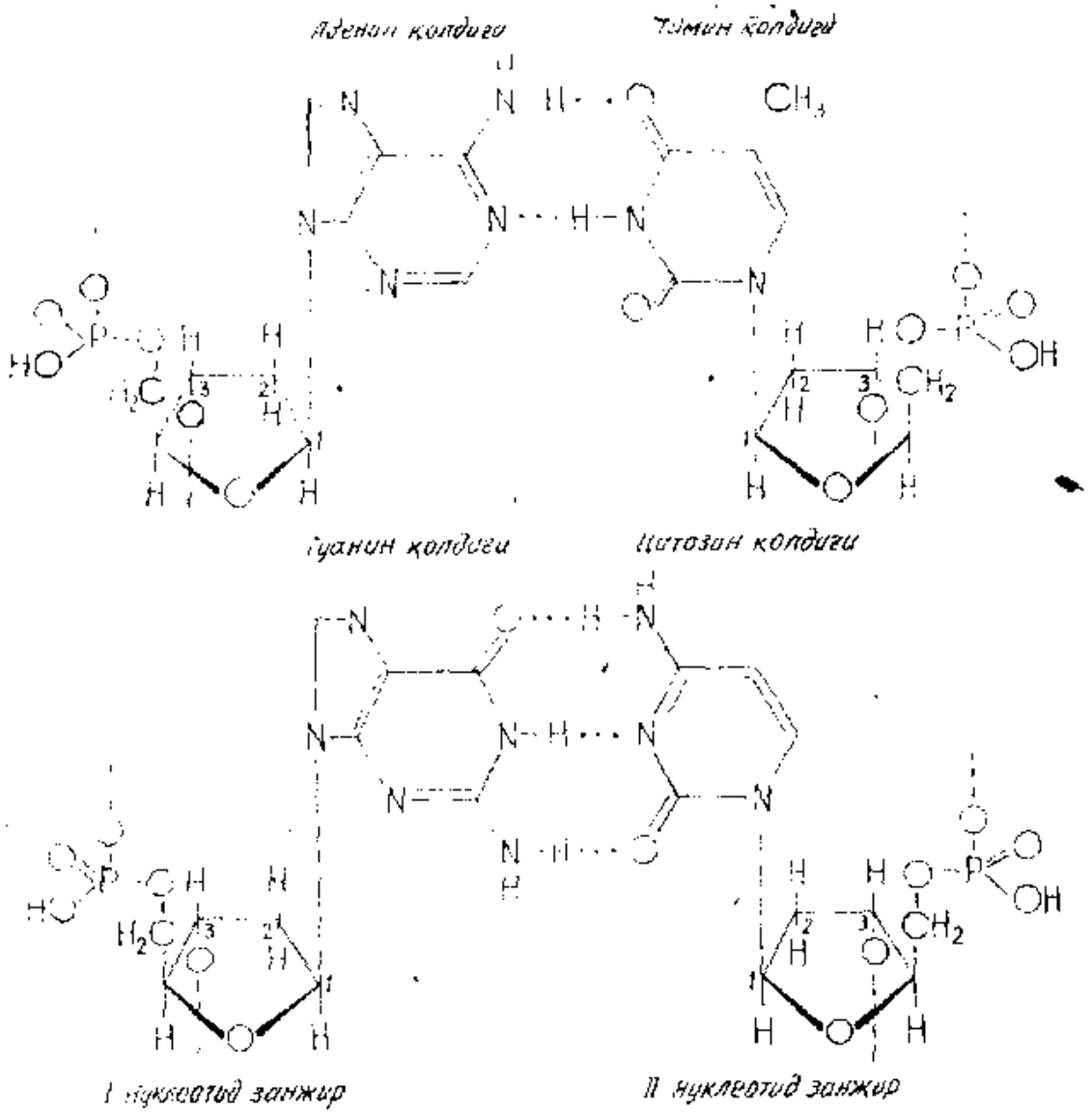


*Дезоксиаденозинмонофосфат*

Дезоксирибонуклеотидлар ўз азотли компонентларининг табиати билан фарқланади. Ҳар бир табиий ДНК таркибига нуклеотидларнинг 4—5 та ҳар хил тури киради.

Физикавий усуллар (рентгенография ва бошқалар) ёрдамида олиб борилган тадқиқотлар ДНК молекуласи иккита спиралсимон бурилган жуда узун полидезоксирибонуклеотид занжирлардан иборат эканлигини кўрсатди. Бу спиралсимон занжирлар умумий ўқ атрофида тўғри ўралган бўлади. Ҳар иккала занжир асослари

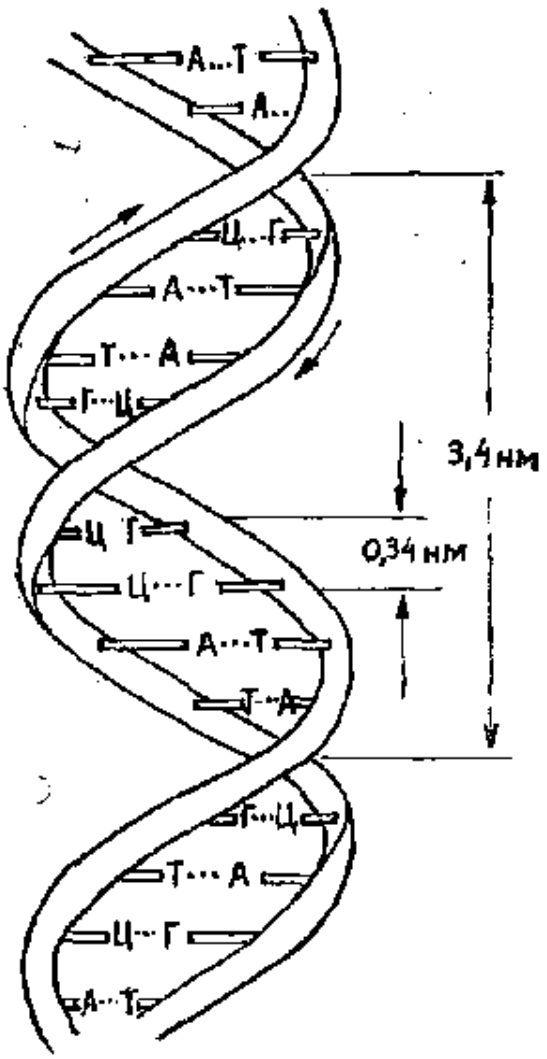
спиралнинг ички қисмига жойлашган бўлиб, улар водород боғланишлар ёрдамида бир спирални иккинчи спираль олдида ушлаб туради. Бунда биринчи занжирнинг аденинли қолдиқлари иккинчи занжирнинг тиминли қолдиқлари билан богланган бўлса, биринчи занжирнинг гуанинли қолдиқлари бошқасининг цитозинли қолдиқлари билан водород боғланишлар орқали богланган бўлади: **Масалан:**




*Биринчи занжирнинг пуринли асосларига ҳамма вақт бошқа занжирнинг пиримидинли асослари мос келади ва, аксинча, биринчи занжирнинг пиримидинли асосларига иккинчи занжирнинг пуринли асослари тўғри келади.* Пиримидинли ва пуринли асосларнинг айнан шундай жуфтланиши ДНК қўш спиралларининг занжир узунлиги бўйлаб бир хил диаметрга эга бўлишини ҳамда мустаҳкамлигини таъминлайди.

Аденин-тимин ва гуанин-цитозин каби асослар жуфти **комплементар** (ўзаро бир-бирини тўлдирувчи) асослар дейилади. *Комплементар асосларни саралаб олиш* ДНК *ва* РНК *ларнинг биосинтезида ҳамма вақт содир бўлади.*

48-расмда ДНК қўш спиралининг схемаси келтирилган. Унда ўқ бўйлаб бир ўрам узунлиги 3,4 нм га тенглиги ҳамда бир ўрам узунлигида ўн жуфт комплементар асослар жойлашганлиги кўрсатилган. Спираль бўйлаб жойлашган асослар жуфти орасидаги масофа 0,34 нм га, спираль радиуси эса 1 нм га тенг.




*48-расм.* ДНК қўш спиралининг схемаси.

ДНК молекуласи, асосан, ҳужайра ядросида мужассамлашган бўлиб, ҳужайранинг бўлиниш даврида унинг миқдори ўз-ўзидан икки баравар кўпаяди. Бу жараён *репликация* дейилади. Репликация жараёнида ДНК молекуласининг водород боғланишлар билан боғланган иккита полинуклеотид занжири бир-биридан ажралади. Кейин уларнинг ҳар бири матрица сифатида намоён бўлади ва уларни аниқ *тўлдирадиган комплементар* занжирлар синтезланади. Кейин бу занжирлар бир-бири билан қўшилиб, ДНК нинг янги молекуласини ҳосил қилади. Шундай қилиб, ДНК нинг битта молекуласи ўрнига унга айнан ўхшаш иккита ДНК молекуласи ҳосил бўлади.

Охирги йилларда олинаётган экспериментал натижалар ДНК молекулаларининг ана шу йўл билан икки марта кўпайишини тасдиқламоқда.

**Рибонуклеин кислоталар.** РНК нинг тузилиши ДНК нинг тузилишига ўхшаш бўлиб, фақат молекуласида дезоксирибоза ўрнига рибоза қолдиғининг ҳамда тимин асосининг ўрнига урацилнинг мавжудлиги билан фарқланади.

Ҳозирги вақтда оқсил синтезида иштирок этадиган РНК нинг уч тури маълум: ташувчи РНК (т-РНК), информацион РНК (и-РНК) ва рибосомал РНК (р-РНК). РНК нинг ҳар бир тури оқсиллар биосинтезида ўзига хос вазифани бажаради. т-РНК ва и-РНК ларнинг вазифалари ва аҳамияти яхши ўрганилган ҳолда, р-РНК нинг аҳамияти ҳали тўлиқ аниқланмаган.

**Ташувчи РНК** нисбатан катта бўлмаган молекуляр массага (25000 атрофида) эга бўлиб, сувда яхши эрийди, шу туфайли т-РНК яна эрувчан РНК деб ҳам аталади. Ташувчи РНК деб аталишига сабаб, улар аденозинтрифосфат кислота билан активлаштирилган аминокислота қолдиқларини оқсил синтезланадиган рибосомаларга ташийди. Ҳар бир аминокислота битта ёки бир неч-

та т- РНК билан ташилиши мумкин. Шунинг учун т- РНК ларнинг сони оқсил синтезида қатнашадиган аминокислоталар сони — 20 дан кўп.

Ташувчи РНК лар энг кичик молекуляр оғирликка эга бўлган нуклеин кислоталар бўлгани учун улар тузилишини аниқлашда энг кўп муваффақиятларга эришилди. Тузилиши биринчи аниқланган т- РНК — аланинташувчи РНК бўлди (Холли, 1965). Бизнинг мамлакатимизда А. А. Баев 78 та мононуклеотиддан ташкил топган валинташувчи РНК нинг тузилишини аниқлади. Ҳозиргача ўттиздан ортиқ ташувчи РНК ларнинг тузилиши тўлиқ аниқланган. Бу энг «оддий» РНК ларнинг ҳар бири ўз молекуласида 70—80 атрофида мононуклеотид сақлайди.

Бу т- РНК лар полинуклеотид занжирининг ОН учи ҳамма вақт аденинли мононуклеотид бўлиб, ташиладиган аминокислота шу гидроксилга бирикади.

**Информацион РНК.** РНК ларнинг бу тури ҳужайрада жуда кам миқдорда (1—2%) сақланади ва шу туфайли бўлса керак, улар энг кейин аниқланган РНК турларидан ҳисобланади. Бу тур РНК нинг вазифаси қандай оқсиллар ҳосил қилиш лозимлиги ҳақидаги ирсий информацияни ДНК дан оқсил синтезланаётган жойга — рибосомага ўтказиш бўлгани учун у информацион РНК деб аталди. Кейинчалик и- РНК лар яна шаблонли РНК лар деб ҳам аталди, чунки рибосомаларда содир бўладиган оқсил синтезида аминокислоталарнинг бирикиш тартиби айнан и- РНК ларда кўрсатилган тартибда бўлади.

**Рибосомал РНК.** р- РНК рибосомаларда сақланади ва юқори молекуляр РНК ҳисобланади. р- РНК нинг молекуляр массаси миллионлар билан ҳисобланади. Оқсил биосинтези р- РНК га бой бўлган рибосомоаларда борар экан, р- РНК нинг оқсил биосинтезида муҳим роль ўйнаши шубҳасиз, албатта. Аммо р- РНК нинг аниқ вазифаси ҳали ойдинлашмаган.

## XIX боб. ЛИПИДЛАР

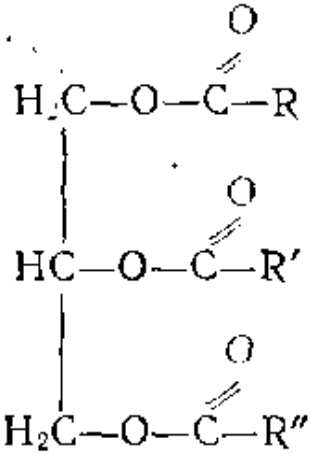
Ўсимлик ва ҳайвон тўқималаридан қутбланмаган эритувчилар ёрдамида ажратиб олинадиган бирикмалар липидлар деб аталади. Бу класс органик бирикмаларни характерловчи умумий белги қилиб бу моддаларнинг тузилиши эмас, балки уларнинг физик-химиявий хоссалари қабул қилинган.

Липидлар икки группага — совунланадиган, яъни гидролизга учрайдиган ва совунланмайдиган липидларга бўлинади. Совунланадиган липидлар ўз навбатида триацилглицеринлар, фосфолипидлар ва сфинголипидларга бўлинади. Совунланмайдиган липидларга аввало изопреноидлар киритилади.

### СОВУНЛАНАДИГАН ЛИПИДЛАР

**Триацилглицеринлар.** Уч атомли спирт глицериннинг юқори молекуляр тўйинган ва тўйинмаган карбон кислоталар билан ҳо-

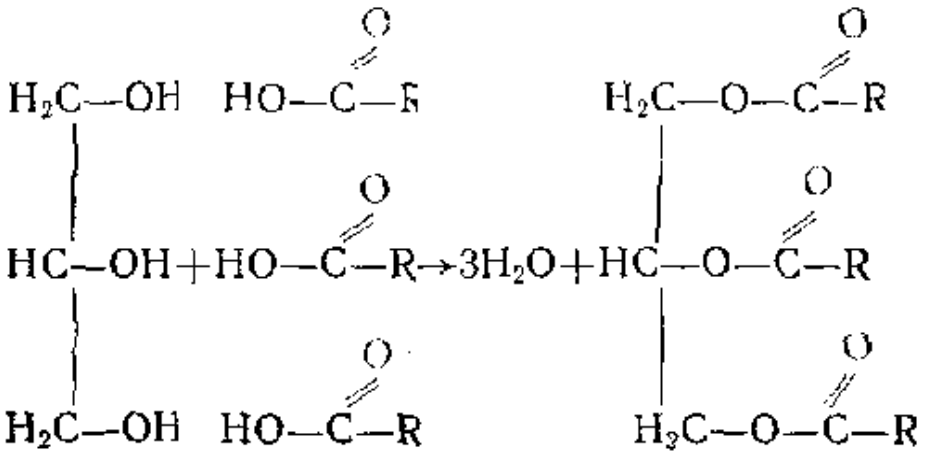
сил қилган мураккаб эфирлари ёғлар ёки триацилглицеринлар дейилади ва қуйидаги умумий формула билан ифодаланади:



*R, R′, R″*- лар бир асосли юқори молекуляр ёғ кислоталарнинг радикаллари.

Триацилглицеринлар нейтрал совунланадиган липидларга киради.

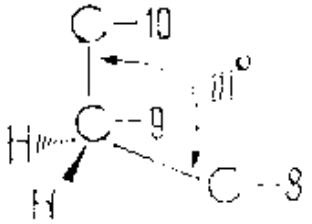
*Ёғларнинг* тузилиши француз олими Шеврел томонидан 1811 йилда аниқланган. 1854 йилда эса Бертло глицерин ва юқори молекуляр алифатик ёғ кислоталарини қиздириб ёғлар ҳосил қилишга муваффақ бўлган:



Глицерин ёғларнинг доимий таркибий қисми бўлса, ёғлар таркибига кирадиган кислоталар жуда хилма-хилдир. Ҳозирги вақтда ёғлардан 50 га яқин ҳар хил кислоталар ажратиб олинган. Улар орасида тўйинганлари ҳам, турли даражада тўйинмаганлари ҳам учрайди. Шуниси характерлики, ёғлар таркибига кирувчи қарийб барча кислоталар жуфт сонли углерод атомига (4 дан 26 тагача) эга бўлиб, углерод атомлари занжири тармоқланмаган тузилишга эга. Ёғлар таркибида, кўпинча, 16 тадан 18 тагача углерод атоми сақлаган тўйинган ва тўйинмаган ёғ кислоталар учрайди. Пальмитин $C_{15}H_{31}COOH$, стеарин $C_{17}H_{35}COOH$, олеин $C_{17}H_{33}COOH$, линол $C_{17}H_{31}COOH$ ва линолен $C_{17}H_{29}COOH$ кислоталар шулар жумласидандир. Баъзи ҳолларда ёғлар таркибига 14 та ва ундан кам,

шунингдек 20 та ва ундан кўп углерод атомлари сақлаган тўйинган ва тўйинмаган кислоталар киради. Бундай кислоталарга мисол қилиб лаурин $C_{11}H_{23}COOH$, миристин $C_{13}H_{27}COOH$ ва арахидон $C_{19}H_{31}COOH$ кислоталарни кўрсатиш мумкин.

Пальмитин ва стеарин кислоталарининг углеводород радикалларидаги ҳамма углерод атомлари $sp^3$- гибридлашган ҳолатда бўлиб, *тетраэдрик* конфигурацияга эга. Занжирдаги ҳоҳлаган метилен —$CH_2$— группанинг, масалан С-9 углерод атомининг, тетраэдрик конфигурацияси стереохимиявий формулалар ёрдамида шундай ифодаланадики, бунда қўшни углерод атомлари (С-8 ва С-10) билан боғланган иккита σ- боғлар қоғоз текислигида ётса, қолган иккита С-Н σ- боғлар текисликдан ташқарида, яъни текисликнинг олдида ва орқасида ётади. Бу ҳолатда углерод атомлари орасидаги валент бурчак нормал бурчакка яқин бўлиб, 111° га тенг:

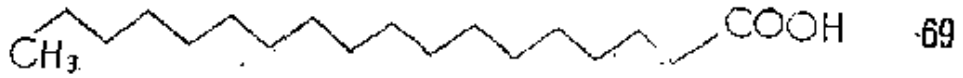
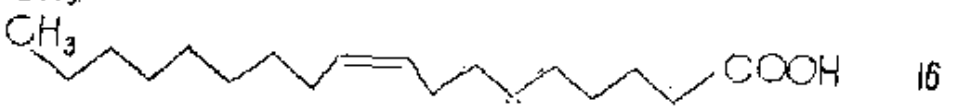
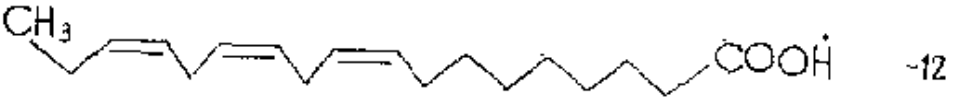
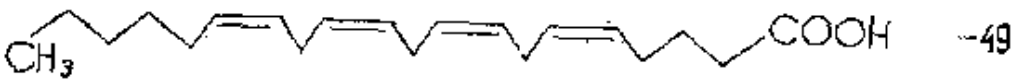



$C_{sp^3} - C_{sp^3}$ боғлар атрофида эркин айланиш ҳисобига кислоталарнинг углерод занжири ҳар хил конформацияларда бўлиши мумкин, бироқ тўйинган кислоталарнинг узун углерод занжирлари, одатда, энг турғун бўлган *зигзагсимон* конформацияда бўлиши аниқланган (19- жадвалга қаранг).

Тўйинмаган кислоталарнинг углеводород радикалларида $sp^3$- гибридлашган углерод атомлари билан бир қаторда $sp^2$- гибридлашган углерод атомлари ҳам бўлади. Бундай углерод атомларидаги ўринбосарлар бир текисликда 120° га яқин бурчак остида жойлашади. Шундай қилиб, тўйинмаган ёғ кислоталарида узун углерод занжирларининг зигзагсимон конформацияси ўринбосарлар бир текисликда жойлашган қисмлар (соҳалар) билан бўлинади. Бунда занжирнинг қисмлари ёки қўш боғ тутган углеродлардаги водород атомлари қўш боғ текислигига нисбатан *цис-* ёки *транс-*жойлашиши мумкин (л- диастереомерлар). Аниқланишича, табиий тўйинмаган кислоталар углеводород радикалларидаги ҳамма қўш боғларда водород атомлари қўш боғ текисликларига нисбатан *цис-* ҳолатда жойлашган экан. Шунинг учун диастереомер турининг олдига «олл» қўшимчаси қўйилади («олл» қўшимча инглизча «all» — «ҳаммаси» сўзидан олинган). Қўш боғнинг мавжудлиги грек ҳарфи Δ (дельта) билан белгиланиб, унинг ўнг тарафи ва юқорисига қўйилган сонлар билан қўш боғнинг нечанчи углероддан бошланиши кўрсатилади (19- жадвалга қ.).

19-жадвал

**Энг муҳим юқори молекуляр ёғ кислоталарнинг тузилиши**

| Кислотанинг номи ва умумий формуласи | Тузилиши | Суюқланиш температураси, °С |
|---|---|---|
| Пальмитин кислота $C_{15}H_{31}COOH$ |  | 63 |
| Стеарин кислота $C_{17}H_{35}COOH$ |  | 69 |
| цис-Олеин кислота $\Delta^9$ $C_{17}H_{33}COOH$ |  | 16 |
| олл-цис-Линол кислота $\Delta^{9,12}$ $C_{17}H_{31}COOH$ |  | -5 |
| олл-цис-Линолен кислота $\Delta^{9,12,15}$ $C_{17}H_{29}COOH$ |  | -12 |
| олл-цис-Арахидон кислота $\Delta^{5,8,11,14}$ $C_{19}H_{31}COOH$ |  | -49 |

Юқори молекуляр ёғ кислоталардаги қўш боғлар конъюгирланган эмас, улар фақат битта метилен группа орқали ажратилган. Тўйинмаган ёғ кислоталарнинг суюқланиш температураси тегишли тўйинган ёғ кислоталарникидан паст. Юқори молекуляр ёғ кислоталарнинг тўйинмаганлик даражаси ортган сари уларнинг суюқланиш температуралари пасайиб боради.

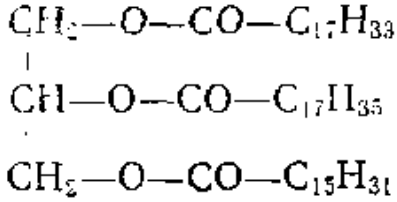
Тўйинган ва тўйинмаган юқори молекуляр ёғ кислоталар молекулалари икки қисмдан: молекуланинг қутбланмаган қисми — углеводород радикали ва қутбланган қисми — карбоксил группадан ташкил топган. Масалан:




Одатда табиий ёғ молекуласига турли хил ёғ кислоталар киради, битта кислотанинг учта қолдиғини сақловчи триацилглицеринлар кам учрайди. Триацилглицеринларни номлашда ёғ молекуласини ташкил қилувчи кислоталар қолдиқларининг номлари бир-бирига қўшиб айтилади. Бунда аввал тўйинмаган кислота, кейин кичик молекуляр оғирликка эга бўлган ва ниҳоят, катта мо-

лекуляр оғирликка эга бўлган кислота номи ёзилади. Масалан,

ушбу ёғ



глицеринниг олеопальмитостеарати деб номланади.

## Олиниши

Ёғлар табиий манбалардан (ҳайвон ва ўсимликлардан) олинади. *Ёғларни синтез қилиб олиш иқтисодий жиҳатдан фойдасиздир.*

**Физикавий хоссалари.** Ёғлар сувда эримайди, органик эритувчиларда, масалан, диэтил ва петролей эфирларда яхши эрийди. Айрим ёғлар оддий температурада қаттиқ моддалар (масалан, қўй ва мол ёғи), бошқалари юмшоқ (сариёғ), ҳатто суюқ ҳолда (масалан, ўсимлик мойи, балиқ мойи) бўлади. Одатда суюқ ёғлар мойлар деб юритилади.

Ёғларнинг консистенцияси улар таркибида қандай ёғ кислоталар борлигига боғлиқ. Молекуласида тўйинган кислоталар қолдиғи кўпроқ бўлган ёғлар — қаттиқ, тўйинмаган кислоталар қолдиғи кўпроқ бўлган ёғлар эса суюқ бўлади. Бундан ташқари, ёғ молекуласида углерод атомларининг сони ортган сари суюқланиш температураси ҳам орта боради, яъни ёғнинг консистенцияси молекуляр оғирлик ортиши билан ўзгаради.

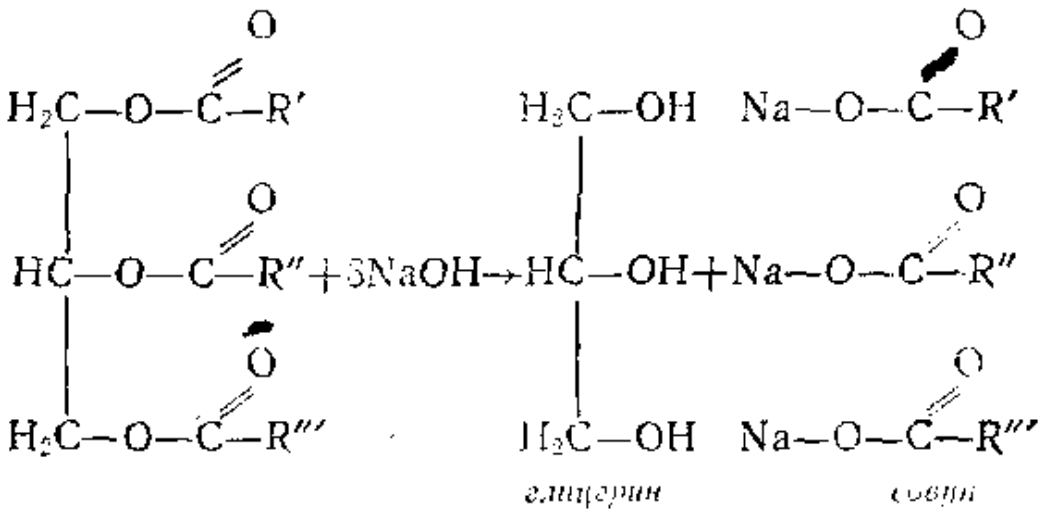
Турли ёғлар суюқланиш температурасидан ташқари, йод сони ва гидролизланиш сони деб аталадиган константалар билан ҳам характерланади.

Йод сони мойнинг тўйинмаганлик кўрсаткичи бўлиб, 100 г мойга бириккан йоднинг граммлар миқдори билан ифодаланади. Бу усул билан ёғ молекуласидаги қўш боғлар сони аниқланади.

Гидролизланиш сони деб бир грамм ёғнинг глицерин ва совунга парчаланиши учун сарфланган калий гидроксиднинг миллиграммдаги миқдорига айтилади. Гидролизланиш сони шу ёғ кислоталарининг молекуляр оғирликлари ҳақида фикр юритишга имкон беради.

**Химиявий хоссалари.** 1. Гидролизланиш ёки совунланиш ёғларнинг энг муҳим хоссаси бўлиб, қуйидаги усуллар билан амалга оширилади.

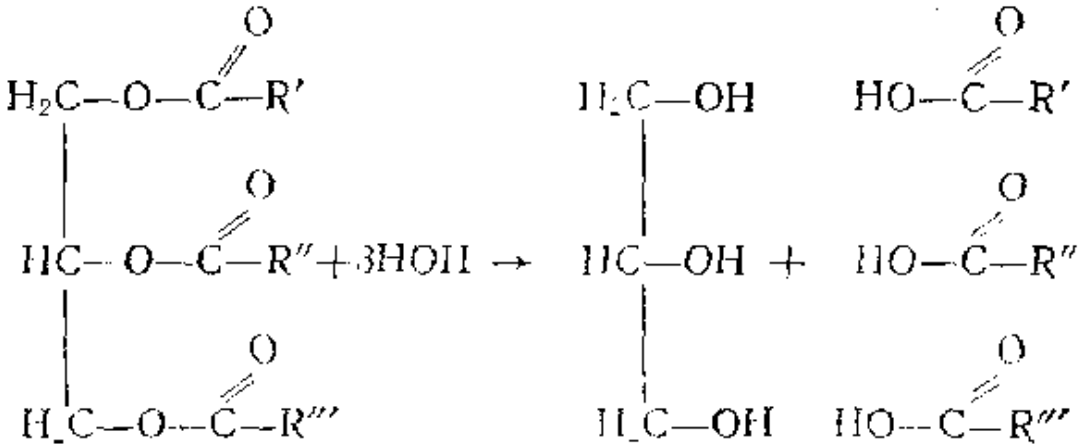
а) **Ўювчи ишқорлар ёрдамида гидролизлаш.** Ёғлар ўювчи ишқорлар билан осон гидролизланиб, глицерин ва совунга айланади:




Гидролизни тезлаштириш учун баъзан бу процесс спиртли муҳитда олиб борилади. Бу усул иқтисодий жиҳатдан қимматга тушади, шунинг учун фақат лаборатория шароитидагина қўлланади.

б) ***Ёғларни ишқорсиз, катализаторлар иштирокида гидролизлаш.*** Ёғлар саноатда кислота хусусиятига эга бўлган катализаторлар иштирокида сув билан гидролизланади. Бундай катализаторлар ёғларнинг сувда эрувчанлигини бир оз оширади, яъни уларни эмульсияланадиган қилиб қўяди. Ана шундай катализаторлардан бирини рус олими Г. С. Петров таклиф этган бўлиб, «Петров контакти» деб юритилади.

«Петров контакти» нефть маҳсулотини сульфат кислота билан қайта ишлаш натижасида олинган сульфокислоталар аралашмасидан иборат.

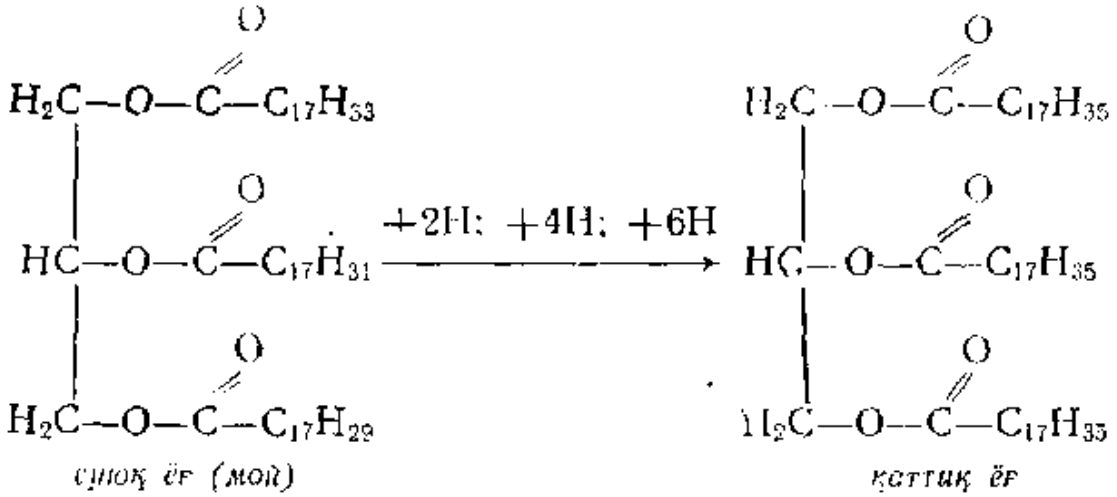



в) **Катализаторларсиз сув билан гидролизлаш.** Ёғлар катализаторларсиз ҳам сув билан гидролизланади. Бу усул билан гидролизланиш юқори температурада юқори босим остида олиб борилади. Натижада, юқори молекуляр алифатик кислоталар аралашмаси ва глицерин ҳосил бўлади.

г) **Ферментлар ёрдамида гидролизлаш.** Ҳайвон ва ўсимликлар организмида ёғлар л и п а з а деб аталувчи ферментлар ёрдамида гидролизланади.

Ёғларни ферментлар ёрдамида гидролизлаш усули техникада ҳам қўлланилмоқда. Бунинг учун канакунжут ўсимлиги уруғида кўп миқдорда сақланадиган ва қорамолнинг қорин ости безида бўладиган липазадан фойдаланилмоқда.

2. **Ёғларни гидрогенлаш.** Суюқ ёғлар катализаторлар ёрдамида водородни бириктириб, қаттиқ ёғларга айланади. Гидрогенланган ёғларни соломаслар дейилади. Бу усул ёғларни гидрогенлаш дейилиб, уни биринчи марта С. А. Фокин саноатда ишлаб чиққан:




*суюқ ёғ (мой)* *қаттиқ ёғ*

Шу усул билан ўсимлик мойларидан олинган қаттиқ ёғлар сут, тухум, витаминлар ва бошқа маҳсулотлар билан аралаштирилиб маргарин ҳосил қилинади. Маргарин озиқ-овқат сифатида кенг истеъмол этилади.

3. **Ёғларнинг тахирланиши.** Ёғлар узоқ муддат сақланганда ёруғлик нури, ҳаво кислороди ва намлик таъсирида бузилади, яъни таъми, ҳиди ўзгаради. Бу процесс ёғларнинг тахирланиши дейилади. Мойларнинг тахирланиши асосида иккита процесс — **гидролизланиш** ва **оксидланиш** процесслари ётади. Аввало, мойлар узоқ сақланганда намлик иштирокида гидролизланади. Табиий триацилглицеринлар таркибида юқори молекуляр карбон кислоталар билан бир қаторда, оз миқдорда бўлса ҳам, қисқа занжирли кислоталар бўлгани учун гидролиз натижасида улар эркин ҳолда ажралиб чиқади ва ёғга ёқимсиз ҳид ва маза беради. Масалан, гидролизланиш натижасида ҳосил бўлган мой кислота тахирланган сариёғнинг ўткир ҳиди ва ёқимсиз мазасини белгилайди.

Оксидланиш процесси таркибига тўйинмаган кислоталар кирган ёғлар (мойлар) да содир бўлади. Оксидланиш эркин-радикал механизми бўйича бориб, пероксидлар, альдегидлар, кетонлар, карбон кислоталар ва альдегидокислоталарнинг қўшилиш ҳидли аралашмаси ҳосил бўлади. Оксидловчи таъсирида ҳосил бўлган эркин радикал $sp^3$-гибридланган углерод атомлари билан боғланган метилен группасига таъсир қилади. Бунинг сабаби шуки, эркин радикал қўш боғ тутган углерод ёнидаги метилен группаларга ҳужум қилганда турғун бўлган аллил типидаги радикаллар ҳосил бўлади. Аллил типидаги радикалларнинг турғунлиги жуфтлашмаган электроннинг қўш боғнинг $\pi$-электронлари билан ўзаро

таъсирлашуви билан тушунтирилади. Олеин кислота молекуласида бундай метилен группалардан иккитаси (С-8 ва С-11) мавжудлиги туфайли, олеин кислотанинг пероксид билан эркин-радикал механизми бўйича оксидланишини қуйидагича ифодалаш мумкин. Бунда *оралиқ маҳсулот сифатида ҳосил бўлган турғун бўлмаган* I ва II гидропероксидлар парчаланиб, аввал альдегидлар, кейин эса моно- ва дикарбон кислоталар ҳосил бўлади (552-бетга қ.).

Мойларда содир бўладиган оксидланиш процесслари тўғрисида **пероксид сони** бўйича фикр юритилади. Пероксид сони — пероксидлар *иштирокида калий йодиддан ажралиб чиқадиган йоднинг* процента билан ифодаланади.

Иккита қўш боғ орасида жойлашган метилен группадаги С—Н боғ айниқса *кўп кучсизланганлир*. Шу туфайли оксидланиш процесси политўйинмаган (линол, линолен, арахидон ва бошқалар) кислоталар сақловчи триацилглицериларда энг қизғин содир бўлади.

Турли микроорганизмлар ҳам ёғнинг тахирланишига сабаб бўлади. *Кўпинча уларнинг ҳаёт фаолияти туфайли алифатик кислоталардан бошқа маҳсулотлар*, масалан, кетонлар ҳосил бўлади.

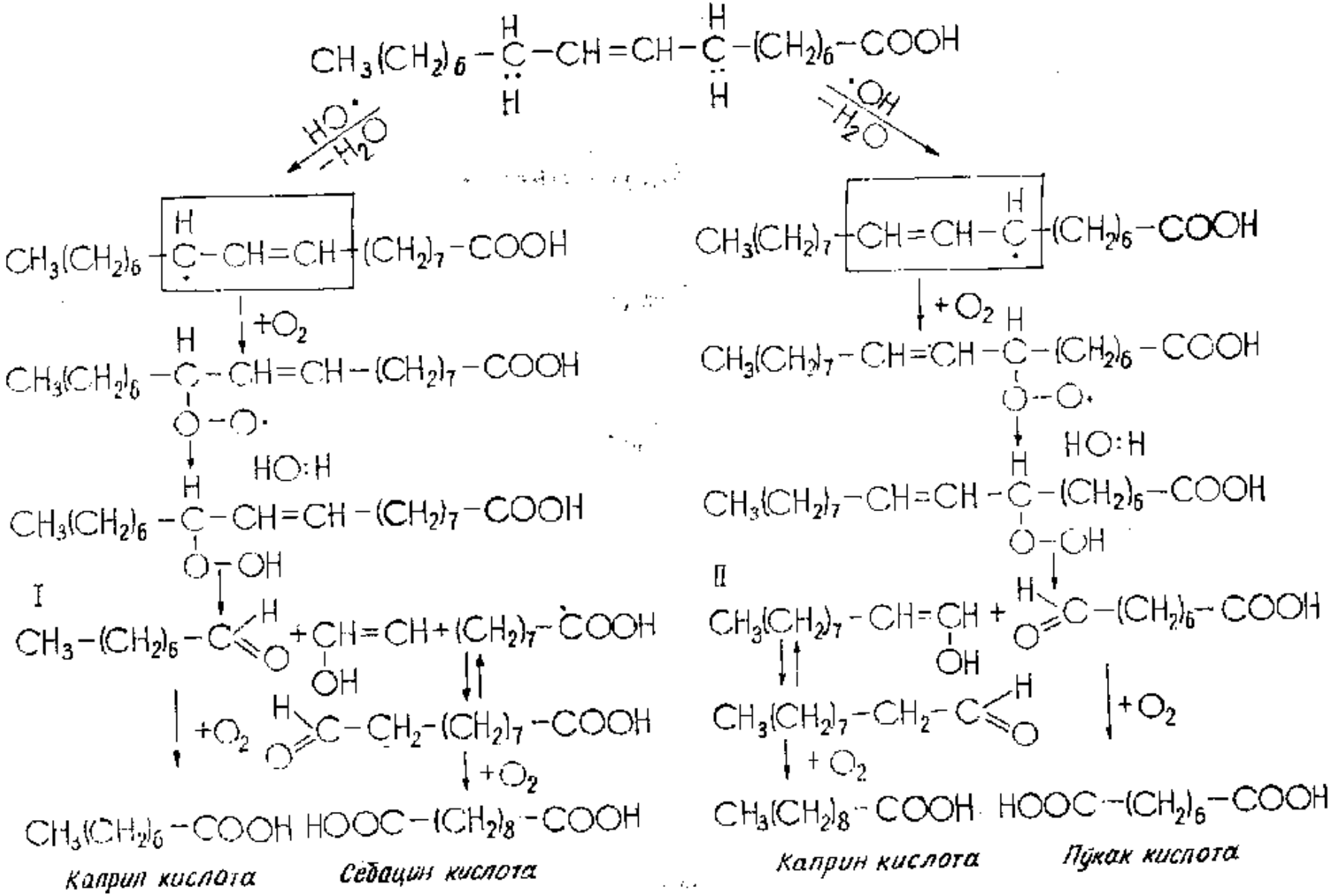
**Ёғларнинг қўлланиши.** Ёғлар кучли энергия манбаи бўлиб, озиқ-овқат сифатида кенг истеъмол этилади. 1 г ёғ организмда парчаланганда 9,4 ккал энергия ҳосил қилади. Ёғлар ҳайвон ва ўсимликлар организмида запас модда ролини ўтайди.

Ёғлар техникада кенг ишлатилади. Қурийдиган мойлар (таркибида кўп қўш боғ сақлайдиган мойлар), масалан, зиғир мойи *юпқа қават қилиб суртилса, улар юпқа қаттиқ парда ҳолида қотиб қолади*. Унинг бу хоссасидан фойдаланиб алиф ва мой бўёқлари тайёрланади. Мойларнинг қотишини тезлаштириш учун уларга сиккативлар деб аталувчи катализаторлар қўшилади. Сиккативлар сифатида қўрғошин бирикмалари ҳамда марганецнинг айрим тузлари ишлатилади. *Мойларнинг қуриш механизми* етарли даражада тўлиқ ўрганилмаган.

Медицинада айрим ёғлар мазлар (масалан, чўчқа ёғи — Axungia porcina), *шунингдек линиментлар* (кунгабоқар мойи — Oleum Helianthi) тайёрлашда қўлланилади.

Кўпчилик мойлар (зайтун мойи — Oleum olivarum, шафтоли мойи — Oleum persicorum) тери остига юбориладиган дори моддаларини, масалан, камфора, миарсенол ва бошқа бир қатор препаратларни *эритмида ишлатилади. Балиқ мойи эса ҳам ички*, ҳам терига суртиш учун ишлатилади.

Сўнгги йилларда тўйинмаган кислоталар сақловчи мойларнинг липид ва оқсиллар алмашинувига, гипертония ва атеросклерознинг кечишига ижобий таъсир қилиши аниқланди. Шунинг учун ҳам юқорида номланган касалликларни профилактика қилиш ва даволаш учун ўсимлик мойларини ҳамда синтетик препарат линетолни истеъмол қилиш тавсия этилади. Линетол — олеин, *линол ва, асосан, линолен кислоталар этил эфирларининг* аралашмасидан иборат. Политўйинмаган ёғ кислоталар шартли равишда «F витамини» группасига киритилади.

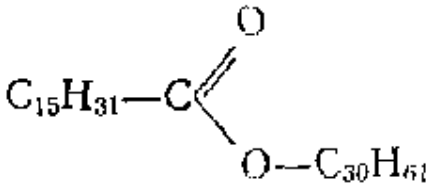



*Каприл кислота* *Себацин кислота* *Каприн кислота* *Пукак кислота*

**Простагландинлар** кўп томонлама таъсирга эга бўлган гормонлар группаси бўлиб, биринчи марта қўйлар ва бошқа сут эмизувчи ҳайвонларнинг простата безида топилди. Кейинчалик бу гормонларнинг оз миқдорда бошқа кўпчилик орган ва тўқималарда ҳам сақланиши аниқланди. Ҳозир йигирмадан зиёд простагландинлар ажратиб олинган.

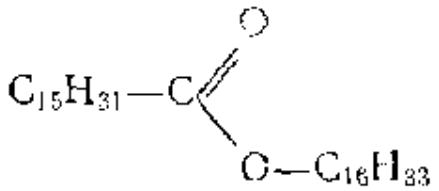
Простагландинларнинг ҳар хил намояндалари молекуласида циклопентан ёки циклопентен ҳалқаси сақланади. Простагландинлар полиен кислоталар молекуласи ўрта қисмининг оксидланиб циклланиши натижасида ҳосил бўлади. Уларнинг баъзилари қон босимини тушириш мақсадида ишлатилса, бошқалари бронхиал астма (зиқнафас) ни даволаш учун қўлланилади.

**Мумлар** — юқори молекуляр ёғ кислоталарнинг юқори молекуляр спиртлар билан ҳосил қилган мураккаб эфирларидир. Мумлар таркибига кўпинча юқори молекуляр ёғ кислоталардан пальмитин $C_{15}H_{31}COOH$ ва церотин $C_{25}H_{51}COOH$ кислоталар, юқори молекуляр спиртлардан эса цетил $C_{16}H_{33}OH$ ва мирицил $C_{30}H_{61}OH$ спиртлар киради. Масалан, асалари муми — пальмитин кислотанинг мирицил эфири бўлиб, қуйидагича тузилишга эга:



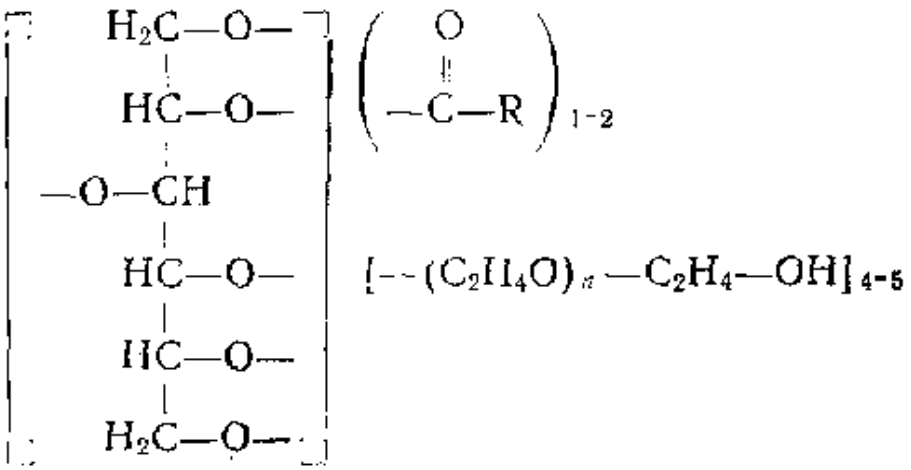
**Спермацет** — тузилиши жиҳатдан мумсимон бирикма бўлиб, кашалот деб аталадиган денгиз ҳайвонининг калла бўшлиғидан ажратиб олинади.

Спермацет пальмитин кислотанинг цетил эфири бўлиб, қуйидаги тузилишга эга:

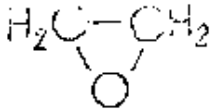


Мум ҳам, спермацет ҳам фармацияда суртма мойлар тайёрлашда кенг ишлатилади.

**Твинлар.** Твинлар синтетик маҳсулотлар бўлиб, олти атомли спирт — сорбитнинг юқори молекуляр ёғ кислоталари, шунингдек этиленгликол ангидридларининг полимерларибилан ҳосил қилган ҳам мўраккаб, ҳам оддий эфирларининг аралашмасидир.



Твин-40 молекуласида битта стеарин кислота қолдиғи $-C(=O)-C_{17}H_{35}$ сақласа, твин-80 да — битта ёки иккита олеин кислота қолдиқлари — $C(=O)-C_{17}H_{33}$ сақланади.

Твинларни олиш учун сорбит аввал юқори молекуляр ёғ кислоталар билан катализатор иштирокида этерификация қилиниб, сўнгра этилен оксид  таъсир эттирилади. Этилен оксид таъсирида полиэтиленгликол занжирлари ҳосил бўлади.

Твинлар фармация ва техникада суртма мойлар асоси ва эмульгатор сифатида қўлланади. Ёғлардан фарқли равишда твинлар гидрофиллик хоссага эга, шунинг учун улар асосида тайёрланган дорилар организмга анча яхши сўрилади.

## СОВУНЛАР. СИНТЕТИК ЮВУВЧИ ВОСИТАЛАР

Юқори молекуляр алифатик кислоталарнинг тузлари совунлар дейилади. Натрийли ва калийли совунлар сувда яхши эриса, магнийли, кальцийли, қўрғошинли совунлар сувда эримайди. Совунлар қаттиқ ҳамда суюқ ҳолда бўлади. Натрийли совунлар қаттиқ, калийли совунлар эса суюқ бўлади.

Совунлар бир неча усуллар билан ҳосил қилинади. Ёғларни ўювчи ишқорлар билан гидролизланиши натижасида совунларнинг ҳосил бўлишини илгари кўриб ўтган эдик. Кейинги йилларда совун олиш учун ёғлар юқори температура ва босим остида махсус катализаторлар иштирокида сув билан гидролизланади. Гидролиз натижасида ҳосил бўлган соф кислоталар сода таъсирида совунга айлантирилади:

$$C_3H_5(-O-C(=O)-C_{15}H_{31})_3+3HOH\rightarrow C_3H_5(OH)_3+3C_{15}H_{31}COOH$$

$$2C_{15}H_{31}COOH+Na_2CO_3\rightarrow 2C_{15}H_{31}COONa+H_2O+CO_2$$

Ниҳоят, ҳозирги вақтда совун парафинларни оксидлаш натижасида ҳосил қилинган юқори молекуляр алифатик кислоталарни нейтраллаш орқали ҳам олинмоқда:

$$C_{17}H_{35}COOH+NaOH\rightarrow C_{17}H_{35}COONa+H_2O$$

Медицинада кўпинча медицина совуни (Sapo medicinalis) деб аталадиган суюқ совун ишлатилади. Медицина совуни аксарият метилен синькаси билан бўяб қўйилгани учун яшил тусга эга бўлади. Бундай совун яшил совун (Sapo viridis) деб юритилади.

Қўрғошинли совунлар, масалан $(C_{15}H_{31}COO)_2Pb$ медицинада пластирь номи билан юритилади. Пластирларни қуйидаги реакция бўйича ҳосил қилиш мумкин:

$$2C_3H_5(-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R)_3+3PbO+3H_2O\rightarrow 2C_3H_5(OH)_3+$$
$$+3(R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-)_2Pb\downarrow$$

Совунларнинг ювувчи таъсири мураккаб физик-химиявий процесс бўлиб, ҳозирги вақтга қадар тўлиқ ўрганилмаган. Аммо шундай бўлса ҳам, совунларнинг ювувчи таъсири қуйидаги икки фактор билан тушунтирилади: Биринчидан, кучли ишқор ва кучсиз кислота тузи бўлган совунларнинг сувда эриши натижасида уларнинг гидролизи содир бўлиб ишқор ҳосил бўлади:

$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-ONa+HOH\rightleftharpoons R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH+Na^+OH^-$$

Ҳосил бўлган ишқор молекулалари эса кирдаги ёғларни эмульсияланишига, яъни уларни майда томчилар ҳолида сувда суюқ юришига имкон беради.

Совунларнинг ювувчи таъсирининг иккинчи ва асосий сабаби, совун молекулаларининг ёғ ва сув фазаси орасидаги маълум бир йўналишда жойланишидир. Маълумки, совун молекуласи икки қисмдан иборат бўлиб, унинг карбоксил группа сақлаган бир томони (гидрофиль қисми) сув фазасига, углеводород радикали тутган томони (гидрофоб қисми) эса ёғлар томон йўналган бўлади. Бир қанча молекулалар бир хил йўналишда жойлашиб, қават (парда) ҳосил қилади. Молекулаларнинг ана шундай маълум тартибда йўналиши, кирдаги ёғ томчилари атрофини юпқа парда билан ўраб, турғун эмульсияни вужудга келтиради. Натижада, кирдаги ёғ сув билан осон ювилади.

Совунлар баъзи бир камчиликларга ҳам эга. Уларнинг камчиликларидан асосийлари қаттиқ сувда яхши эримаслиги ва кислотали эритмаларда (техникада ишлатилганда) парчаланишидир. Совун олишда ишлатиладиган озиқ-овқат учун муҳим ёғларни те-

жаш мақсадида кейинги вақтларда янги синтетик ювиш воситалари ишлаб чиқарилмоқда. Синтетик ювиш воситалари тузли ва кислотали эритмаларда ҳам яхши эрийди. Улар сувда диссоцилангандa ҳосил қиладиган ионларига қараб уч турга бўлинади:

1. Анионактив ювувчи моддалар.
2. *Катионактив ювувчи моддалар.*
3. Ионактивмас, яъни диссоциланмайдиган синтетик ювувчи моддалар.

Анионактив ювувчи моддалар сувда диссоцилaниб, катионга ва ювиш хусусиятини сақлаган анионга ажралади:

$$R—O—SO_2—ONa \rightleftharpoons R—O—SO_2O^- + Na^+$$

*Анионактив ювувчи моддалар орасида кўп ишлатиладигани ва аҳамиятлиси алкилкарбонатлар, алкилсульфатлар ва алкилсульфонатлардир.*

*Юқори молекуляр спиртларнинг сульфат кислота билан ҳосил қилган эфирларининг тузи алкилсульфатлар деб айтилади.*

$$C_{14}H_{29}OH + HOSO_3H \rightarrow C_{14}H_{29}—O—SO_3H + H_2O$$

*сульфоэфир*

$$C_{14}H_{29}—O—SO_3H + NaOH \rightarrow C_{14}H_{29}—O—SO_3Na + H_2O$$

*алкилсульфат*

Алкилсульфатлардан энг кўп ишлатиладигани «Новость» порошогидир.

Тўйинган углеводородлар сульфобирикмасининг натрийли тузларига алкилсульфонатлар дейилади ва улар қуйидагича олинади:

$$C_{14}H_{30} + SO_2 + Cl_2 \rightarrow C_{14}H_{29}SO_2Cl + HCl$$

$$C_{14}H_{29}SO_2Cl + 2NaOH \rightarrow C_{14}H_{29}SO_2ONa + NaCl + H_2O$$

*Синтетик ювувчи моддаларнинг совунлардан афзаллиги шундаки, улар қаттиқ сувда ҳам ювиш хусусиятини сақлаб қолади.*

Катионактив ювувчи моддалар ҳам сувда диссоцилaниб, *анионга ва ювиш хусусиятини сақлаган катионга ажралади:*

$$\left[\begin{matrix} Ar \\ \diagdown \\ \quad NH_2 \\ \diagup \\ R \end{matrix}\right] Cl^- \rightleftharpoons \left[\begin{matrix} Ar \\ \diagdown \\ \quad NH_2 \\ \diagup \\ R \end{matrix}\right]^+ + Cl^-$$

Катионактив ювувчи моддалар яхши натижа бермаганлиги туфайли улар бактерияларни ўлдирувчи препарат сифатидагина ишлатилади.

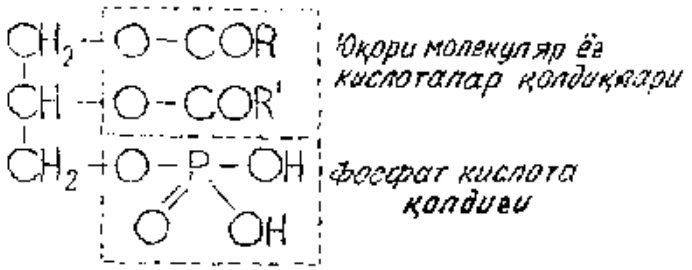
*Ионактивмас ювувчи моддалар сувда* диссоциланмайди, уларнинг умумий формуласи қуйидагича бўлади:

$$R—O—(—CH_2—CH_2—O—)_n—H$$

*Ионактивмас ювувчи моддаларнинг хоссалари эритманинг кислотали бўлишига* ҳамда сувнинг қаттиқлигига боғлиқ эмас.

## ФОСФОЛИПИДЛАР

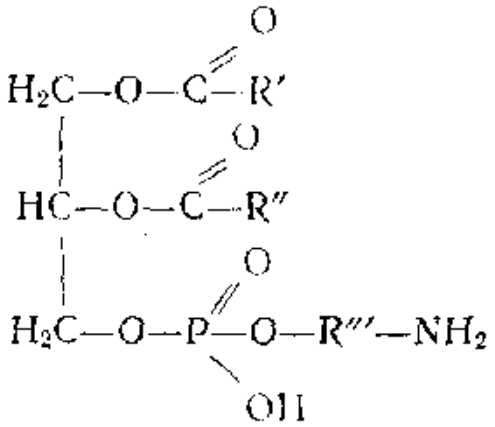
*Фосфолипидлар, яна ҳам аниқроғи глицерофосфолипидлар* — фосфатид кислотанинг ҳосилаларидир. Фосфатид кислота триацилглицеринлар каби глицериннинг мураккаб эфирлари бўлиб, унда глицериндаги бирламчи гидроксил группалардан бири фосфат кислота билан, қолган иккита гидроксиллар эса юқори молекуляр ёғ кислоталар билан этерификацияланган бўлади:



*Фосфатид кислота*

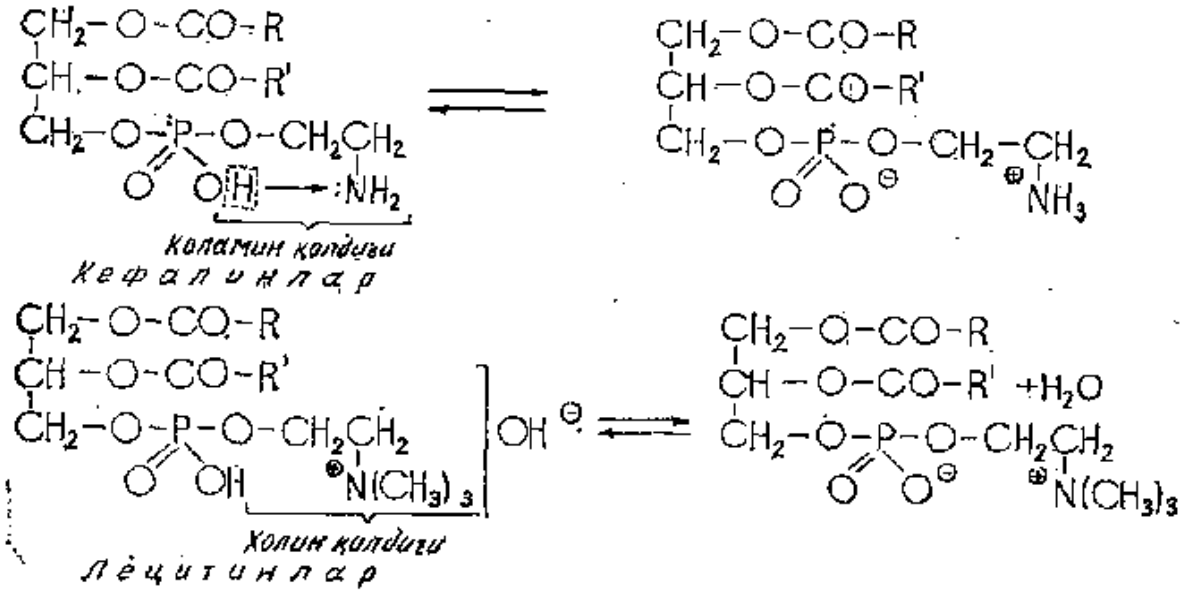
Одатда фосфатид кислота таркибига битта тўйинган ва битта *тўйинмаган кислота қолдиқлари киради.* Тўйинмаган кислота қолдиғи аксарият глицериннинг иккиламчи гидроксилига бириккан бўлади.

Фосфолипидларда фосфатид кислота молекуласидаги фосфат кислота қолдиғи ўз навбатида аминоспиртлар билан мураккаб эфир ҳосил қилиб бириккан бўлади:



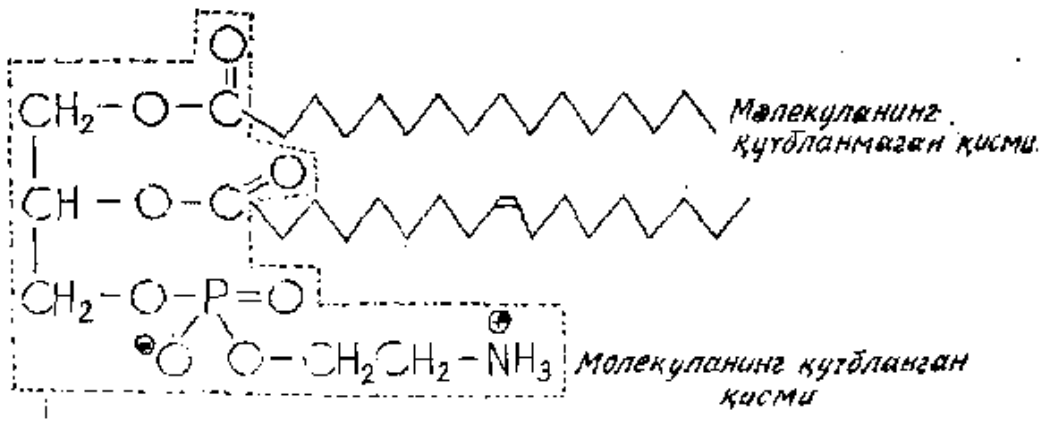
Фосфолипидлар молекуласида аминоспиртлардан коламин, холин шунингдек аминокислота серин иштирок этади. Таркибида коламин

ёки серин сақлаган фосфолипидлар к е ф а л и н л а р, холин сақлаган фосфолипидлар эса л е ц и т и н л а р деб аталади. Фосфолипидлар ўз молекуласида кислота қолдиғини ва амин группасини сақлагани учун, аминокислоталар каби, ички туз (биполяр ион)-*лар ҳолида бўлади*:




Фосфолипидлар сутда, тухум сариғида, мия ва нерв тўқималарида, *шунингдек соя, жўхори донида, чигитда учрайди.* Фосфолипидлар ҳужайра мембраналарининг тузилишида иштирок этади. *Кефалинлар ҳам, лецитинлар ҳам ёмон кристалланадиган* юмшоқ моддалар бўлиб, сувда эримайди. Улар кислоталар билан ҳам, ишқорлар билан ҳам туз ҳосил қилади.

Фосфолипидлар молекуласи икки қисмдан — қутбланган (гидрофиль) «бошча» ва қутбланмаган (гидрофоб ёки липофиль) «думча» дан иборат. Буни стеарин ва олеин кислоталарнинг қолдиғини сақлаган кефалин мисолида кўришимиз мумкин:




Фосфолипид молекуласининг гидрофиль қисми қутбланган компонентлар — глицерин, фосфат кислота, аминоспирт қолдиқлари ва кислотанинг карбонил группасидан, гидрофоб қисми эса юқори

молекуляр ёғ кислоталарнинг зигзагсимон конформациядаги узун занжирли радикалларидан тузилган. Шунга кўра фосфолипид молекуласини соддалаштирилган ҳолда қуйидагича ифодалаш мумкин:




Шундай тузилиш туфайли фосфолипидлар сувли фазада мицеллалар ҳосил қилиб, уларда қутбланмаган «думча»лар мицелланинг ичида, қутбланган «бошча»лар эса ташқарисида жойлашади:




Фосфолипидларнинг эмульсия ҳосил қилиш таъсири ана шунга асосланган. Фосфолипидлар ёғ заррачаларини ўз ичига ўраб олади ва сувда турғун эмульсияни ҳосил қилади. Сут ёғнинг сувдаги эмульсиясига энг характерли мисол бўлиб, бу эмульсияда эмульгатор ролини фосфолипидлар бажаради.

## XX боб. ТЕРПЕНЛАР

Терпенлар табиий бирикмаларнинг катта бир группаси бўлиб, улар ҳам *алициклик бирикмалар* жумласига киради ва $(C_5H_8)_2+_n$ формулага эга. Одатда $n$ нинг қиймати 0 дан 8 гача бўлади. Бу бирикмаларнинг молекуласи икки ва ундан ортиқ очиқ ёки ёпиқ занжир ҳолида бириккан изопрен $C_5H_8$ қолдиқларидан иборат. Терпенлар молекуласидаги изопрен қолдиқлари ўзаро изопрен қоидасига биноан бириккан. Бу қоидага кўра бир изопрен молекуласининг биринчи углерод атоми («бош») бошқа изопрен қолдиғининг тўртинчи углерод атомига («думига») бирикади. Масалан:



*Молекуласидаги изопрен қолдиқларининг сонига* кўра терпенлар қуйидагича классификация қилинади: $(C_5H_8)_2$ ёки $C_{10}H_{16}$ формулага тўғри келадиган углеводородлар — монотерпенлар, $(C_5H_8)_3$ ёки $C_{15}H_{24}$ га тўғри келадиганлари — сесквитерпенлар, $(C_5H_8)_4$ ёки $C_{20}H_{32}$ — дитерпенлар, $(C_5H_8)_6$ ёки $C_{30}H_{48}$ — тритерпенлар, $(C_5H_8)_8$ ёки $C_{40}H_{64}$ — тетратерпенлар дейилади. Терпенларнинг ҳосилалари, *биринчи* навбатда кислород сақлаган ҳосилалари, терпеноидлар деб юритилади.

*Монотерпенлар, сесквитерпенлар ва дитерпенлар* эфир мойлари таркибига киради. *Тритерпенлар сапонинлар таркибида*, тетратерпенлар эса *табиатда кўп учрайдиган* каротиноидлар таркибида бўлади.

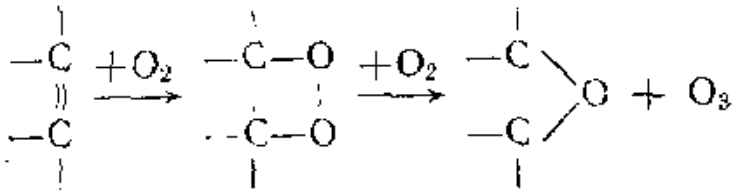
Тузилишига кўра ҳамда молекуласидаги цикларининг сонига кўра терпенлар қуйидаги тўрт группага бўлинади: 1) алифатик терпенлар (молекуласида иккита ёки учта қўш боғ бўлади); 2) моноциклик терпенлар (молекуласида битта цикл ва иккита қўш боғ бўлади); 3) бициклик терпенлар (*молекуласида иккита цикл ва битта қўш боғ бўлади*); 4) трициклик терпенлар (молекуласида учта цикл бўлади).

*Монотерпенлар* $C_{10}H_{16}$ тўйинмаганлик даражаси жиҳатидан ароматик қатори углеводороди цимол билан тўйинган *алициклик* углеводород метан орасида туради:

| $C_{10}H_{14}$ | $C_{10}H_{16}$ | $C_{10}H_{20}$ |
|---|---|---|
| *цимол* | *терпен* | *ментан* |

Терпенлар табиатда *игнабаргли* дарахтларнинг шарбати ва смоласида, шунингдек қатор ўсимликларнинг эфир мойларида учрайди. Эфир мойлар ўсимликнинг ҳар хил қисмидан ажратиб олинади. Олий нав эфир мойлар ўсимлик гулларидан ажратилади. Эфир мойларни олиш учун ҳар хил усуллардан фойдаланилади; *кўпинча уларни сув буғлари билан ҳайдаб олинади*, *баъзи* ҳолларда эса органик эритувчилар ёрдамида ажратилади. Эфир мойлар химиявий жиҳатдан бир жинсли эмас. Эфир мойларда терпенлар билан бир қаторда спирт, альдегид, кетон ва бошқа органик бирикмалар группасига оид бўлган ҳар хил моддалар бўлади.

***Терпенларнинг умумий хоссалари.*** Ҳамма монотерпенлар суюқликлардир. Улар молекуласида битта ёки иккита қўш боғ бўлади ва шу туфайли бром, водород хлорид ва бошқаларни бириктириб олади. Терпенларнинг муҳим хоссаларидан бири уларнинг ҳаво кислороди билан оксидланишидир. Бунда кислород молекуласи қўш боғга бирикиб аввал пероксид ҳосил қилади. Сўнгра эса, пероксид парчаланиб оксидга ва атомар *кислородга айланади*. Атомар кислород, ўз навбатида ҳаводаги молекуляр кислородни оксидлаб, уни озонга айлантиради. Бу процессни анчагина соддалаштирилган ҳолда қуйидаги схема билан ифодалаш мумкин:



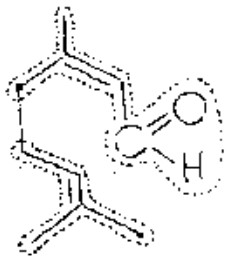
*терпеннинг қўш боғи* *пероксид* *оксид* *озон*

Игнабаргли дарахтлардан ташкил топган ўрмонлардаги ёқимли *оромбахш ҳид фақат смолада сақланадиган эфир мойлардангина* бўлмай, балки терпенлар ҳисобига ҳавонинг озонланишидан *ҳосил бўлган озон* туфайли ҳамдир.

## АЦИКЛИК ТЕРПЕНЛАР

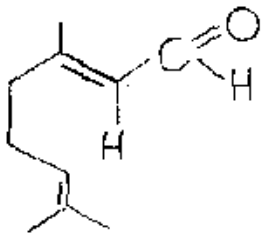
Ациклик терпенларга хмел мойида учрайдиган *мирцен*, *атиргул* мойида учрайдиган гераниол спирт, марваридгул ҳидини эслатадиган линалоол спирт, эквалипт мойида *бўладиган цитраль ва* бошқалар мисол бўла олади.

**Цитраль** $C_{10}H_{16}O$ — ациклик монотерпен бўлиб, унинг углерод скелети «бош» «думига» типи бўйича бириккан иккита изопрен қолдигидан тузилган:

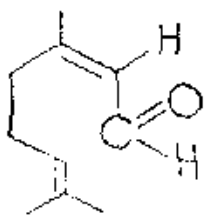


Цитраль кўпчилик эфир мойларда учрайди. У, айниқса, лимон *мойида кўп миқдорда* бўлади. Цитралнинг тузилиши парчалаш ва парчаланиш маҳсулотларини оксидлаш билан исботланган (Тиман, Земмлер ва бошқалар), сўнгра эса синтез билан тасдиқланган.

Цитраль учун геометрик изомерия мавжуд бўлиб, унинг иккита диастереомери — цитраль а ва цитраль b маълумдир:



*Цитраль а, Гераниаль транс - изомер*



*Цитраль b, Нераль цис - изомер*

Цитраль ўткир лимон ҳидли сариқ мойдир (қайн. тем. 228°С). У хушбўй ҳидли модда сифатида, А витаминини ва бошқа моддаларни синтезлашда ишлатилади. Медицинада, асосан, кератит, коньюнктивит каби кўз касалликларини даволашда ишлатилади. У оғриқ қолдирувчи ва яллиғланишни даволовчи таъсир кўрсатади.

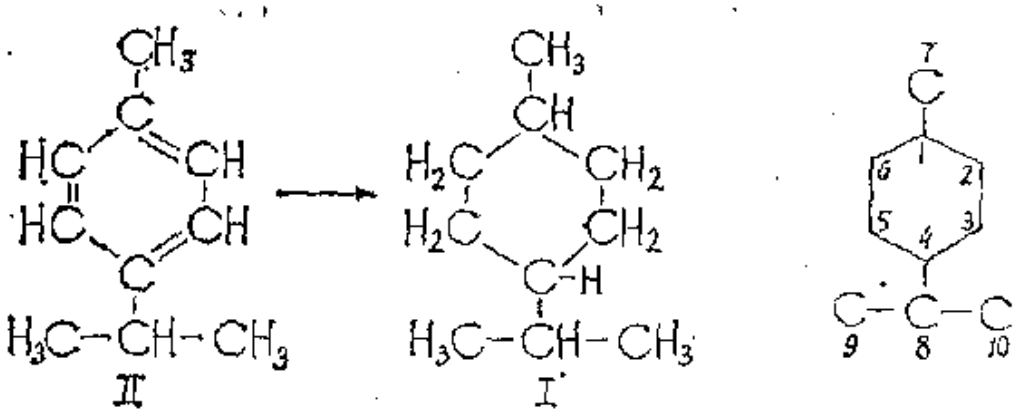
## МОНОЦИКЛИК ТЕРПЕНЛАР

Циклик терпенларнинг тузилишини аниқлаш устида химиклар деярли ярим асрдан кўпроқ вақт давомида иш олиб бордилар. Ниҳоят, XX асрнинг бошларига келганда Е. Е. Вагнер ва А. Байер тадқиқотлари натижасида кўпчилик терпенларнинг тузилиши аниқлана бошланди. Ҳозирги вақтда кўпчилик терпенларнинг структураси уларни синтез қилиш йўли билан тасдиқланган.

Моноциклик терпенлар ва уларнинг кислородли бирикмаларини ментан қаторидаги углеводородларнинг ҳосилалари деб қараш мумкин. Шунинг учун ҳам моноциклик терпенлар ментан қаторининг терпенлари деб аталади.

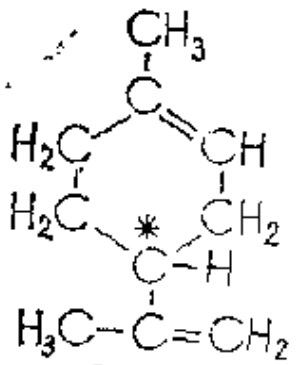
Ментанни (I), ёки *п*-метилизопропилциклогексанни тўлиқ гидрогенланган цимол (II) деб қарашимиз мумкин. Ментаннинг ўзи табиатда учрамайди. У суюқлик бўлиб, цимолни гидрогенлаб олинади.

Ментаннинг кўп сонли ҳосилаларини аташни осонлаштириш мақсадида унинг формуласидаги углерод атомлари қуйида кўрсатилганидек номерланади:



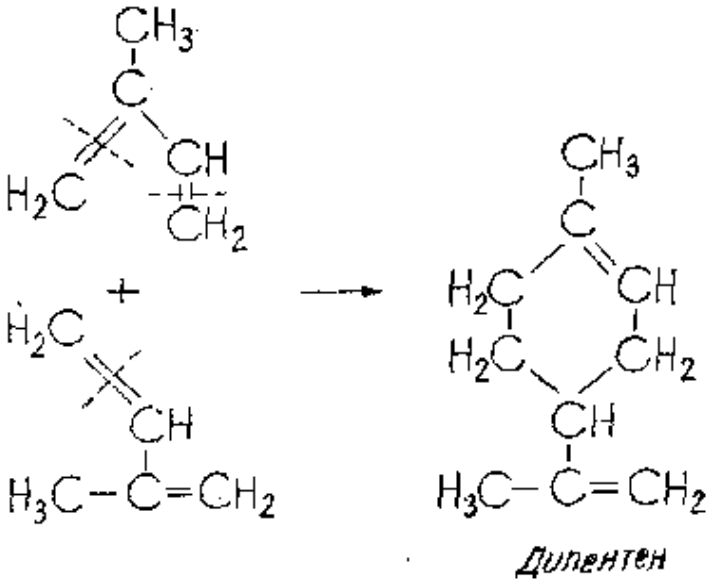
Моноциклик терпенлар молекуласида битта цикл бўлади. Улар тўрт атом бромни бириктириб оладилар, яъни улар молекуласида иккита қўш боғ мавжуддир. Моноциклик терпенларнинг намояндаси — лимонендир.

**Лимонен** моноциклик монотерпенларга кириб, молекуласида иккита қўш боғ сақлайди. Улардан бири циклда — биринчи ва иккинчи углерод атомлари орасида, иккинчиси эса учта углеродли ёнаки занжирда сақланади. Лимонен кўпчилик эфир мойларда, чунончи, лимон мойида сақланади ва лимоннинг ёқимли ҳидини белгилайди. «Лимонен» номи ҳам ана шундан келиб чиққан:



*Лимонен*

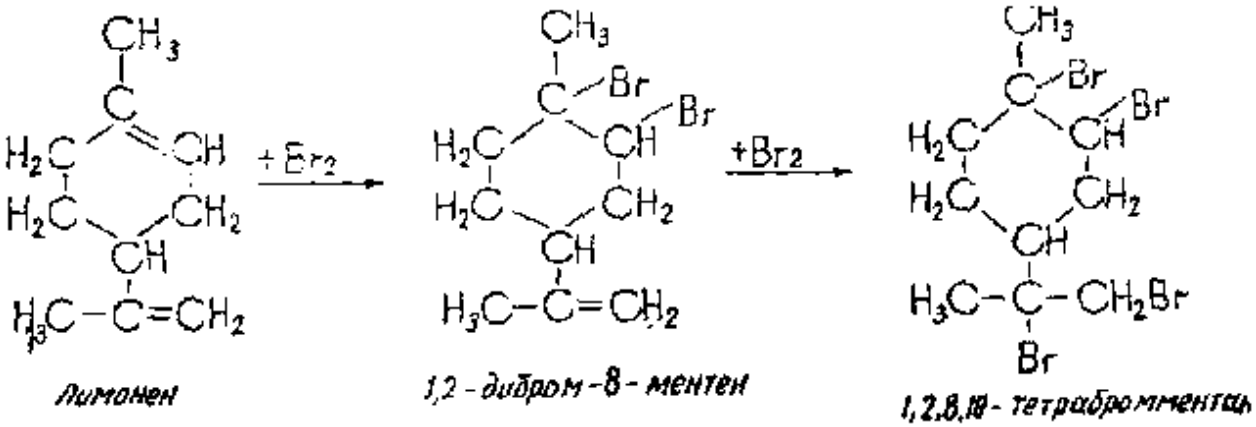
Лимоненнинг тузилиши рус олими Е. Е. Вагнер томонидан *аниқланган. Лимонен молекуласида битта хираллик маркази бор* (у юлдузча билан белгиланган) ва бир жуфт энантиомерлар кўринишида учрайди. (+)-лимонен лимон, апельсин, сельдерей ва тмин мойида, (—)-лимонен, эса арча мойида учрайди. Рацемат лимонен дипентен деб ҳам аталади. Уни олиш учун икки молекула ментен — изопрен $H_2C=C(CH_3)-CH=CH_2$ 300°C да қиздириб димерланади:



*Дипентен*

Дипентен скипидарнинг баъзи бир турларида, масалан, француз скипидарида сақланади. Шунингдек, каучук қуруқ ҳайдалганда ҳам дипентен ҳосил бўлади.

Лимонен химиявий хоссалари жиҳатдан этилен қатори углеводородларининг хоссаларини қайтаради: бромни, сувни бириктириб олади, Вагнер реакциясига киришади. Бром билан реакциясида аввало 1,2-дибром-8-ментен, сўнгра эса 1, 2, 8, 10-тетраброммен-тан ҳосил бўлади:

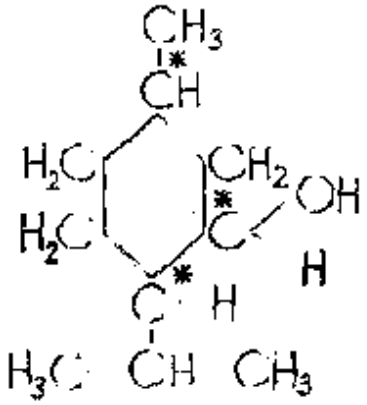


*Лимонен* *1,2-дибром-8-ментен* *1,2,8,10-тетрабромментан*

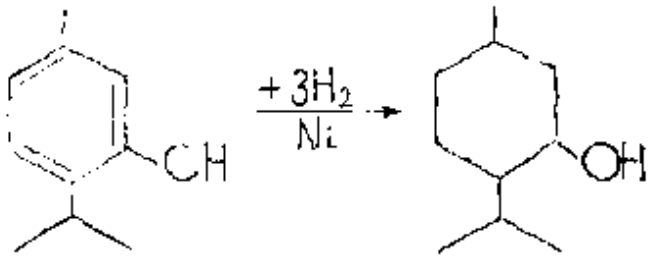
Вагнер реакцияси шароитида оксидласак 1, 2, 8, 10-тетраоксиментан ҳосил бўлади. Суюлтирилган сульфат кислота иштирокида гидратланганда эса 1,8-диоксиментан, яъни терпин ҳосил бўлади.

Энди ментаннинг кислородли ҳосилаларини кўриб чиқамиз.

**Ментол** ёки 3-ментанол ялпиз мойида кўп бўлади. Ялпиз мо-

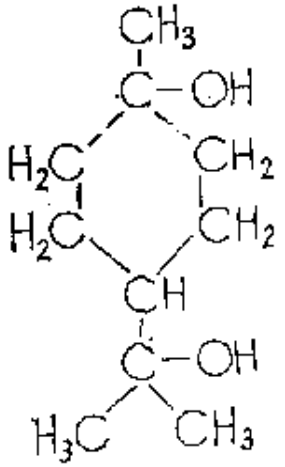


йида ментол ҳам соф ҳолда, ҳам сирка кислота билан бирикқан мураккаб эфир ҳолда бўлади. Одатда, ментол ялпиз мойидан ажратиб олинади ёки тимолни гидрогенлаб синтезланади.



Ментол 42,5°С да суюқланадиган ялпиз ҳидли кристалл модда. У сувда ёмон, органик эритувчиларда эса яхши эрийди. Молекуласида учта асимметрик углерод атоми бўлгани учун ментол оптик фаолиятга эга. Ментол терига суркалганда терини совитади, шу туфайли у бош оғриганда тинчлантирувчи восита сифатида ишлатилади. Шунингдек, ментол антисептик хоссага ҳам эга ва, кўпинча, бурун ва томоқнинг шиллиқ пардалари яллиғланганда қўлланилади.

**Терпин,** ёки 1,8-ментандиол икки атомли спирт бўлиб, ментан ҳосиласидир:



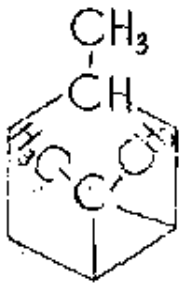
Терпин табиатда соф ҳолда учрамайди, балки баъзи бир эфир мойлар узоқ вақт сақланганда ҳосил бўлади. Терпин, одатда скипидар таркибида сақланадиган пинендан олинади (566-бетга қ.). Ҳосил бўлган терпин бир молекула сув билан кристалланиб, терпингидратга ўтади. Терпингидрат кристалл модда бўлиб, 115—117°С да суюқланади.

Терпингидрат медицинада бронхит касаллигида балғам кўчирадиган восита сифатида, баъзи ҳолларда эса антисептик ва кучсиз *сийдик ҳайдовчи* модда сифатида қўлланилади.

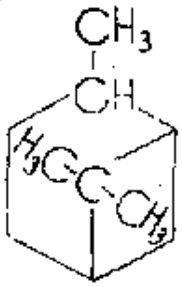
## БИЦИКЛИК ТЕРПЕНЛАР

Бициклик терпенлар молекуласида иккита цикл бўлади. Химиявий *реакцияларда улар икки атом бромни бириктириб олади*, демак бициклик терпенлар молекуласида битта қўш боғ сақланади

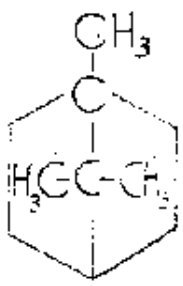
Углерод скелетининг тузилишига кўра бициклик терпенлар бир неча группага бўлинади, улардан каран, пинан ва камфан группаларига кирувчи терпенлар диққатга сазовордир:



*Каран*



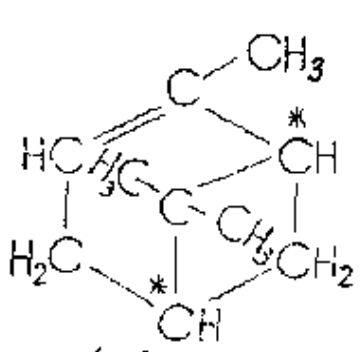
*Пинан*



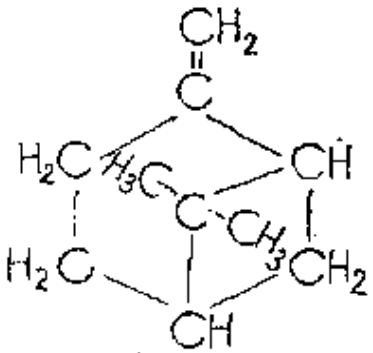
*Камфан*

Бициклик терпенларнинг энг аҳамиятлиси — пинан группасига кирадиган *пинендир.*

**Пинен.** Қўш боғнинг жойланишига кўра $\alpha$- ва $\beta$-пиненлар мавжуд бўлиб, улар терпентин мойининг асосий таркибини ташкил қилади:

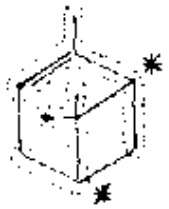


α- Пинен



β - Пинен

Пинен молекуласида ҳам изопрен қолдиқлари «бошн» «думига» типи бўйича боғланган:

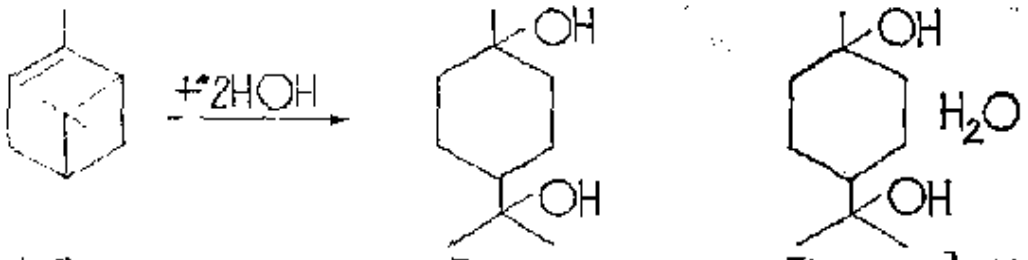


α- пинен 155—156°С да, β- пинен эса 162—163°С да қайнайдиган суюқлик. «Пинен» номи қарағайнинг лотинча номи pinus дан келиб чиққан. Пиненларнинг тузилишини ҳам рус олими Е. Е. Вагнер аниқлаган. Пинен молекуласида иккита асимметрик углерод атомлари мавжуд, шунинг учун унинг ўнгга ва чапга бурувчи оптик актив изомерлари ҳамда оптик актив бўлмаган рацемати мавжуд.

Химиявий хоссалари жиҳатдан пинен галогенларни, водород галогенидларни бириктириб олади. Бирикиш реакциялари кўпинча тўрт аъзоли циклнинг узилиши билан боради.

**Скипидар** ёки **терпентин мойи** Oleum terebinthinae — ўзига хос ҳидли, сувдан енгил (зичлиги 0,86—0,87), рангсиз суюқлик. Скипидар сувда эримайди, аммо қатор органик эритувчилар,— эфир, хлороформ, бензин билан хоҳлаган нисбатда аралашади. Скипидар қимматбаҳо эритувчи сифатида қўлланилади. Баъзи ҳолларда медицинада скипидар шамоллаш касалликларида терига суртилади.

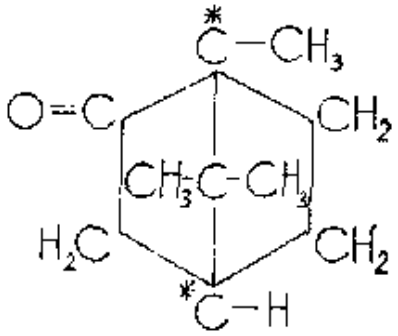
Скипидарнинг, аниқроғи ундаги пиненнинг терпингидрат ва камфорани синтезлашдаги аҳамияти айниқса каттадир. Пинендан терпингидратни синтезлашда пиненга 25—30% ли сульфат кислота узоқ таъсир эттирилади. Бунда пинен молекуласидаги қўш бор ҳамда тўрт аъзоли ҳалқа узилади ва бўшаган валентликларга икки молекула сув бирикади. Натижада, терпин ҳосил бўлади:



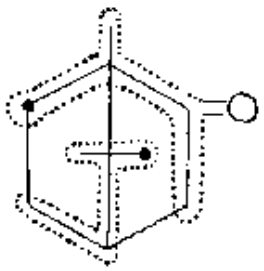

α- Пинен Терпин Терпингидрат

Кристаллга гушаётган терпин бир молекула сув билан бирикиб, терпингидратга айланади.

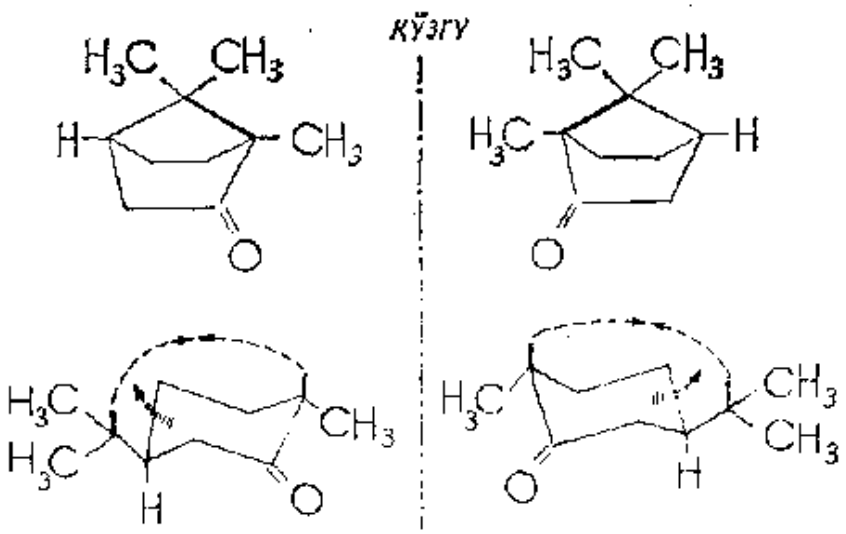
**Камфан типидаги бициклик терпенлар.** Камфаннинг кислородли ҳосиласи — камфора катта аҳамиятга эга. Камфора қимматбаҳо медицина препарати бўлиб, юрак фаолиятини яхшилаш учун ишлатилади. Узоқ вақт давомида камфора Японияда ўсадиган камфорали дафна дарахтидан олинган. Шунинг учун қатор мамлакатларда камфоранинг тузилишини аниқлаш ва уни синтезлаш



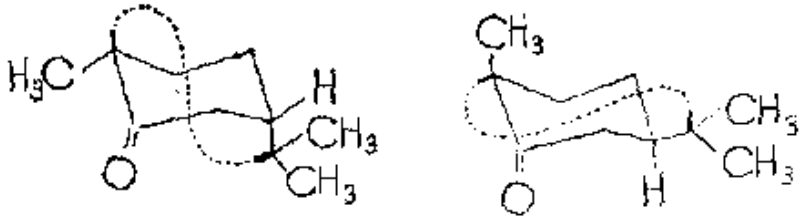
мақсадида кенг илмий тадқиқотлар олиб борилган. Шу давр мобайнида камфора учун 40 га яқин ҳар хил формулалар тақдим қилинган бўлиб, пировардида юқоридаги формула қабул қилинган. Камфора молекуласида ҳам изопрен қолдиқлари «бош» «думига» тили бўйича бириккан:



Камфора иккита хираллик марказига эга, шунинг учун у тўртта стереоизомерлар ($2^2=4$) кўринишида бўлиши керак. Бироқ ҳозир камфоранинг фақат бир жуфт энантиомерлари маълум, холос.



Ҳар иккала энантиомерларда кўприкли боғланиш *цис*- боғлар ҳисобига уланади; иккинчи энантиомерлар жуфтининг ҳосил бўлишида цикл *транс*- боғлар ҳисобига уланиши керак, бу эса фазовий қийинчиликлар туфайли мумкин эмас (йўғон чизиқлар билан кўприк ҳосил қиладиган боғлар кўрсатилган):



Япон камфораси ёки ўнгга бурувчи камфора япон дафнасида сақланади. Синтезлаб олинган камфора — рацемат камфорадир. Пихта мойидан, яъни оқ қарағайнинг эфир мойидан олинадиган камфора чапга бурувчи камфорадир. Пихта мойида сақланадиган борнилацетатнинг гидролизланишидан ҳосил бўладиган (—)- борнеол оксидланганда рацемизация содир бўлмайди ва (—)- камфора ҳосил бўлади.

Камфоранинг тузилиши аниқлангандан кейин унинг синтези ҳам амалга оширилди. Синтез усулларидан бирида камфора пинендан синтезланади. Бунда пинендан қуруқ HCl гази паст температурада ўтказилади. Ҳосил бўлган оралиқ маҳсулот — 1- хлорпинан ёки пиненгидрохлорид изомерланганда борнилхлорид ёки 2- хлоркамфан ҳосил бўлади. Борнилхлорид сирка кислотанинг натрийли тузи билан ўзаро таъсирлашганда борнилацетат, борнилацетат гидролизланганда эса борнеол спирти ҳосил бўлади. Борнеол иккиламчи спирт бўлгани учун оксидланганда кетон — камфора ҳосил бўлади. (569-бетга қ.).

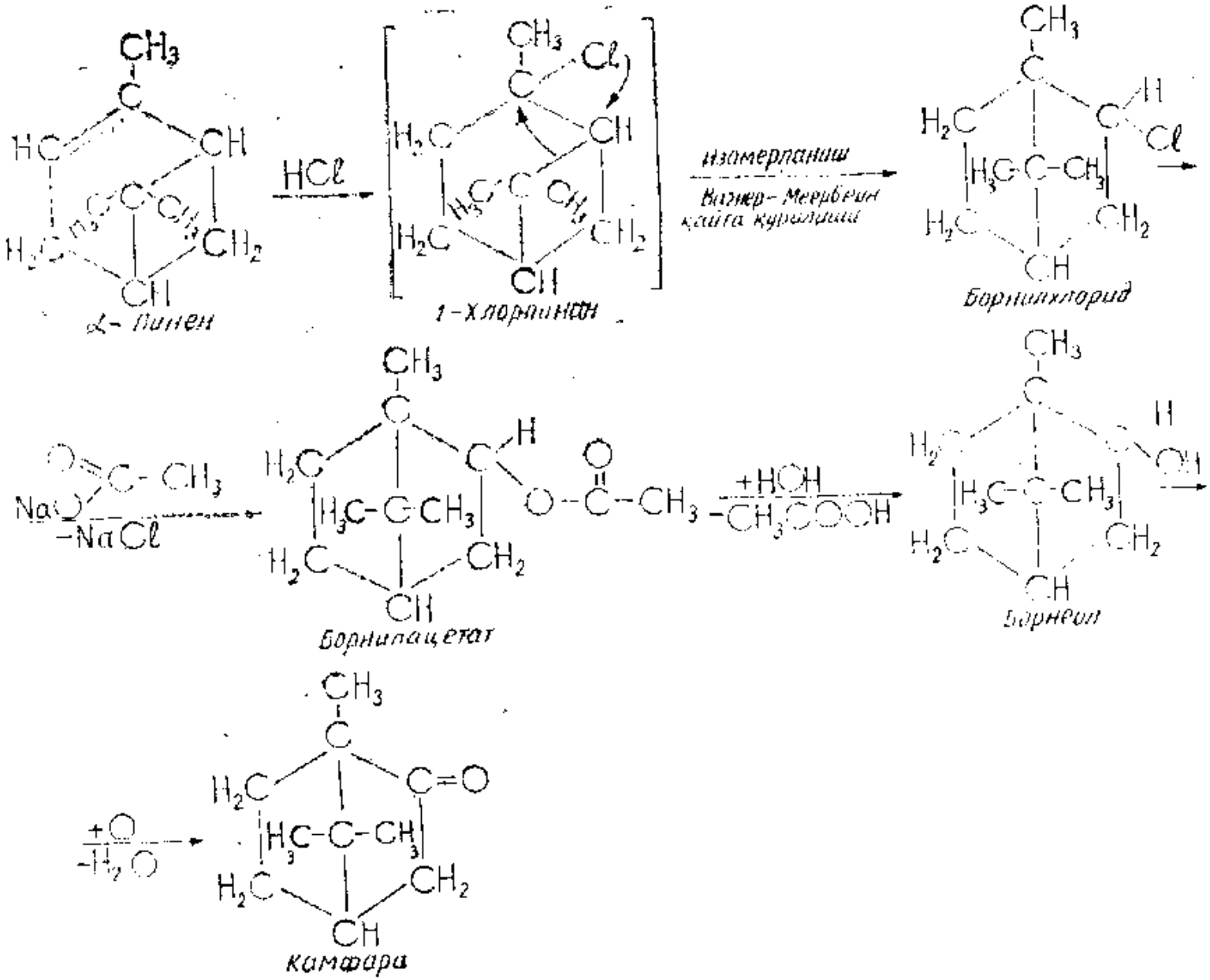
Бу усул рус олими Тищенко томонидан ишлаб чиқилган ва саноат миқёсида олиш усули ҳисобланади. Ҳозирги вақтда Совет Иттифоқида синтетик камфора олишнинг арзон манбаи топилган: пихта (оқ қарағай) мойида 30—40% борнилацетат сақланади. Бу борнилацетат пихта мойидан ажратиб олинади, гидролизланади ва ҳосил бўлган (—)- борнеол оксидланади.

Камфора — кристалл модда бўлиб, характерли ҳидга ва ўзига хос ўювчан ва аччиқ таъмга эга. У учувчан бўлгани туфайли сублиматлаб тозалаш мумкин. Сувда эримайди, органик эритувчиларда осон эрийди.

**Химиявий хоссалари.** Камфора молекуласида кетон группа тутганлиги туфайли кетонларга хос ҳамма реакцияларга киришади.

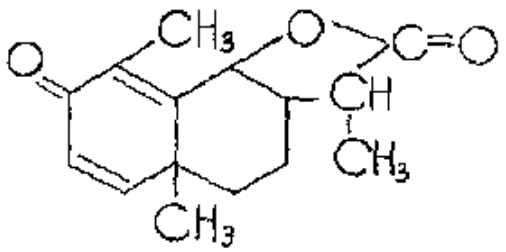
Медицина амалиётида камфоранинг ҳамма турлари, яъни ўнгга ва чапга бурувчи изомерлари ҳамда рацемати қўлланилади. Камфоранинг мойдаги эритмаси Oleum camphoratae юрак фаолиятини яхшилаш учун, баъзи ҳолларда эса балғам кўчирувчи восита сифатида ишлатилади.

Техникада целлулоид ишлаб чиқаришда ҳамда тутунсиз порох олишда ишлатилади.


α-Пинен
HCl
1-Хлорборнан
Изомеризация
Вагнер-Меервейн
хайга куралында
Борнилхлорид
+HOH
-CH3COOH
Борнеол
+O
-H2O
Камфара

**Сесквитерпенлар.** Сесквитерпенларга $C_{15}H_{24}$ қаторига кирувчи углеводородлар киради. Монотерпенлардаги углерод ва водород атомларининг сони бир ярим баробар оширилса сесквитерпенлар ҳосил бўлади. Сесквитерпенлар эфир мойларда сақланади.

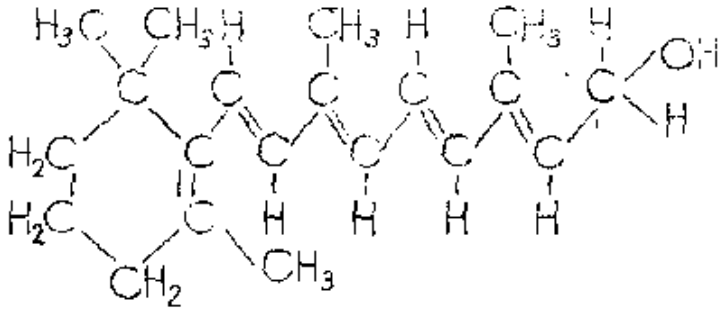
Сесквитерпенларнинг кўпчилиги циклик тузилишга эга. Ҳозирги вақтда моно-, би- ва трициклик сесквитерпенлар мавжуд. Медицинада бициклик сесквитерпенларнинг кислородли ҳосиласи — сантонин гижжаларга қарши курашда ишлатилади:



*Сантонин*

**Дитерпенлар.** Дитерпенларга А витамини ёки ретинол $C_{20}H_{30}O$ киради. А витамини ўсиш, ривожланиш омили ҳисобланади.

Қўш боғ билан бириккан ҳар бир жуфт углерод атомларида *цис-транс* изомерия бўлиши мумкинлиги туфайли каротин ва каротиноидларнинг кўп сонли стереоизомерлари бўлиши мумкин. Табиий А витамини ёнаки занжирнинг бошидан охиригача *транс*-конфигурацияга эга:



Текширишлар ана шу стереоизомер энг катта биологик активликка эга эканлигини кўрсатди.

А витамини ўсимликларда тайёр ҳолда сақланмайди. У сутда, сариёғда, тухум сариғида, айниқса балиқ мойи ва ҳайвонлар жигарида кўп миқдорда сақланади. Тоза А витамини — мойларда осон эрийдиган сариқ рангли кристалл модда.

Овқатда А витамини етишмаганда организмнинг ўсиши, ривожланиши тўхтайди, киши вазни камайиб кетади, кўзнинг мугуз пардаси — энг устки тиниқ пардаси қовжираб қолади, инфекцион касалликларга қаршилик кўрсатиш қобилияти пасаяди. А витамини етишмаганда шабкўрлик бошланади.

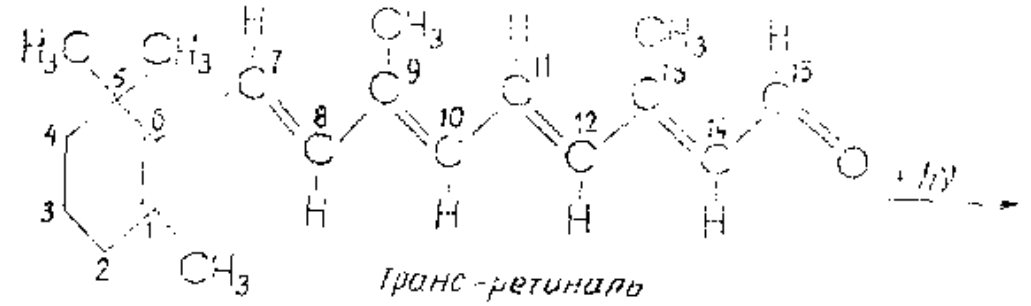
Химиявий хоссалари жиҳатидан А витамини бирламчи спиртларнинг ҳамда оралатма қўш боғли бирикмаларнинг хоссаларини

намоён қилади. Оксидланганда бирламчи спирт группа — $CH_2OH$ альдегид группа —C=O га ўтади. Бунда ҳосил бўлган бирикма

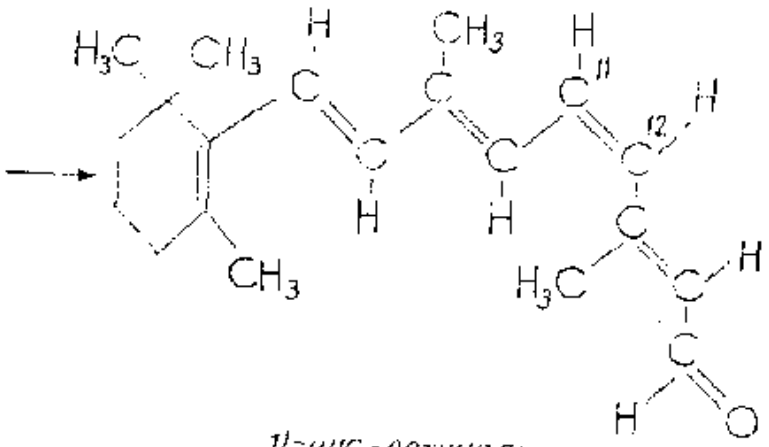
II

*ретиналь дейилади.*

Кўзнинг тўр пардасида (ретинда) ретиналь оқсил опсин билан хромопротеид родопсин ҳосил қилиб бирккан бўлади. Родопсиндаги ретиналь қолдиғи А витамини каби ёнаки занжирнинг бошидан охиригача *транс-* конфигурацияга эга. Нур кванти ютилганда родопсиннинг ретиналь қолдигида стереоизомерланиш содир бўлиб, у 11-*цис-* ретиналга ўтади:



*Транс-ретиналь*

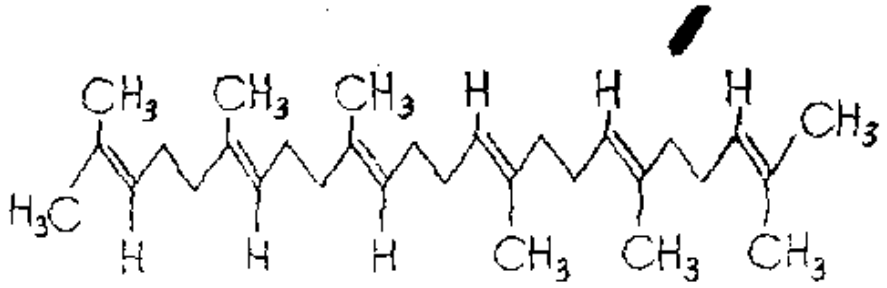


*11-цис-ретиналь*

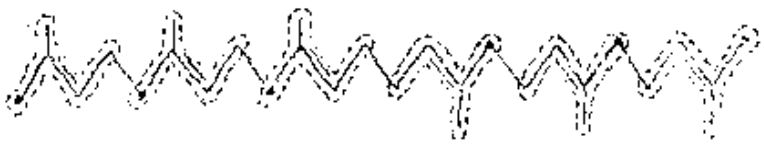
Бундай изомерланишда ретинальнинг оқсилдан ажралиши рўй бериб, SH группа озод ҳолда бўшайди. Ана шу ҳодиса кўриш процессидаги нерв импульсига — нерв системаси бўйлаб тарқалувчи сигналларга дастлабки туртки бўлади.

Шундай қилиб, *олл-транс-* ретинальнинг 11-*цис-* ретинальга фотохимиявий изомерланиши нур қабул қилиш процессини белгилайдиган реакциялардан биридир.

***Тритерпенлар.*** *Ёг қатор тритерпенларнинг намояндаси* сквален дир. Сквален $C_{30}H_{50}$ баъзи бир балиқлар жигарининг ёғида кўп миқдорда учрайди. Сквален, шунингдек, хамиртуруш таркибида ҳам сақланади. У олти молекула изопрен қолдиғидан иборат бўлиб, олтита ажратилган қўш боғлар сақлайди. Каррер скваленни синтезлаб, унинг тузилишини исботлаган. Сквален тузилиши жиҳатдан каротиноидларга яқин. Табиий скваленнинг ҳамма қўш боғлари *транс-* конфигурацияга эга.



Скваленнинг тузилишида изопрен қолдиқлари изопрен қоидаси бўйича бириккан, яъни бир изопрен молекуласининг «бош» бошқа изопрен қолдиғининг «думига» бирикади. Молекуланинг ўртасида эса «дум» «думига» типидаги боғланиш бўлиб, бу боғ молекулани иккита бир хил қисмга бўлади (худди шундай «дум» «думига» типидаги боғланиш β-каротин молекуласининг ўртасида жойлашган):



*Инсон ва ҳайвонлар организми холестерини фақат озиқ моддалар билан бирга қабул қилмасдан, балки организмнинг ўзи ҳам синтез қилади. Бу каламуш жигарига ишонланган углерод атоми бор сирка кислота киритиб исботланган. Бунда оралиқ модда сифатида сквален ҳосил бўлиши аниқланган. Демак, сквален организмда стероидлардан олдин ҳосил бўлиб, сквалендан ўз навбатида стероидлар ҳосил бўлар экан.*

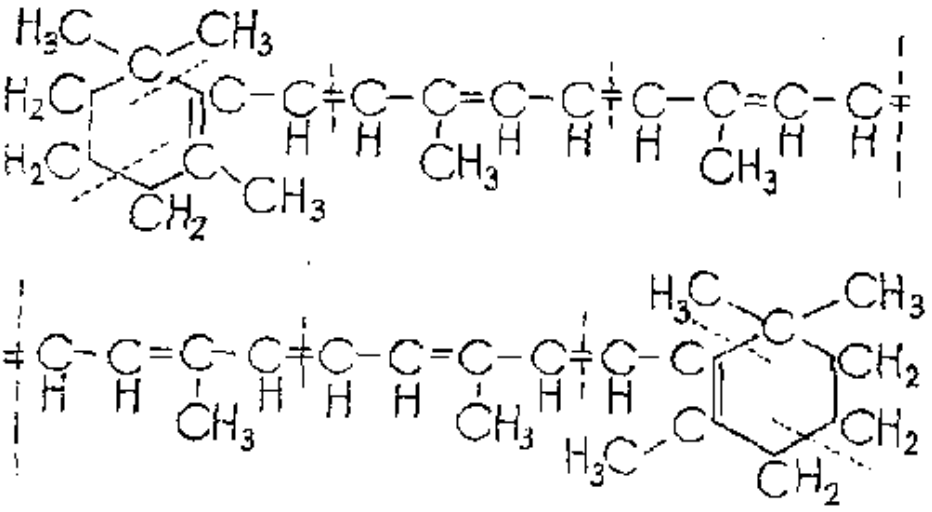
**Тетратерпенлар.** Бу группага **каротиноидлар** деб номланувчи табиий моддалар киради. Каротиноидлар — табиий пигментлар (бўялган моддалар) бўлиб, тузилиши жиҳатдан сабзи ва бошқа ўсимликларда, шунингдек ҳайвон ёғида сақланадиган қизил пигмент каротинга яқиндир. Каротиноидлар одатда мураккаб аралашмалар ҳолида учрайди ва уларни индивидуал ҳолатда олиш учун кўпинча М. С. Цветнинг хроматографик усулидан фойдаланилади. Каротиноидлар молекуласида қатор оралатма қўш боғлар бўлиши туфайли улар полиенлар туркумига киради. Аввал кўриб ўтилганидек, этенил группа $>C=C<$ кучсиз хромофор группа бўлиб, унинг бир нечтаси каротиноидлар молекуласининг қизил ёки сариқ рангга бўялганлигига сабабчи бўлади. Анча-мунча қўш боғларнинг мавжудлиги, шунингдек, каротиноидларнинг осон оксидланишига сабабчи бўлади. Каротиноидларга углеводородлар, кето- ва оксиҳосилалар, оксиҳосилаларнинг эфирлари ҳамда кислоталар синфига кирадиган 60 дан ортиқ моддалар киради.

**Каротин** $C_{40}H_{56}$ полиен углеводород бўлиб, биринчи марта 1831 йили қизил кристаллар ҳолида сабзидан ажратиб олинган. М. С. Цвет хроматографик анализдан фойдаланган ҳолда, каротинни яшил барглардан ажратиб олди. Баргларнинг кузда қизил рангга бўялиши улар таркибидаги каротин билан белгиланади.

чунки бу вақтда баргдаги яшил пигмент парчаланган, каротиннинг *ранги сезиларли бўлиб қолади.*

Каротин кўпчилик меваларда, сутда, сариёғда сақланади. Кейинчалик каротин индивидуал модда бўлмай, балки учта изомерларнинг —α-, β- ва γ-каротинларнинг аралашмаси эканлиги аниқланди. Бу аралашмада β- каротиннинг миқдори 85% ни ташкил қилади.

β- каротиннинг формуласи уни озоклаш йўли билан аниқланган:



β- каротин молекуласида иккита триметилциклогексен ҳалқаси 18 та углерод атомидан тузилган узун занжир билан боғланган. Бу узун занжирда тўртта метил группа ва тўққизта оралатма қўш боғ мавжуд.

β- каротин молекуласида бешта углеродли шохланган занжир $=C—C=CH—CH=$ олти марта қайтарилишини, иккита изоамил

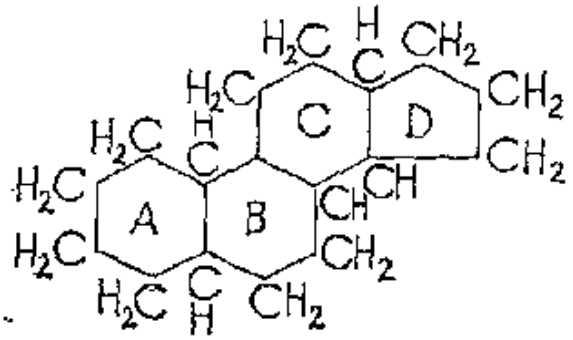
$CH_3$

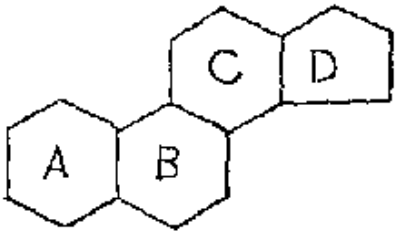
радикали мавжудлигини кўриш мумкин. β- каротин учун *цис-транс* изомерия характерлидир.

Каротинларнинг аҳамияти жуда катта, чунки организмда каротиназа ферменти таъсирида улардан А витамини ҳосил бўлади, шу боисдан улар А провитаминлари деб аталади. β- каротин билан А витамини формулалари солиштирилса, β- каротин икки молекула А витамини йигиндисидан иборат эканлигини кўриш мумкин. Ҳақиқатан ҳам организмда бир молекула β- каротиндан икки молекула А витамини ҳосил бўлади.

## XXI боб. СТЕРОИДЛАР

Стероидлар **стеран** (циклопентанпергидрофенантрен) нинг ҳосилаларидир. Циклопентанпергидрофенантрен — тўлиқ гидрогенланган фенантрен ва циклопентандан ташкил топган конденсирланган системадир:

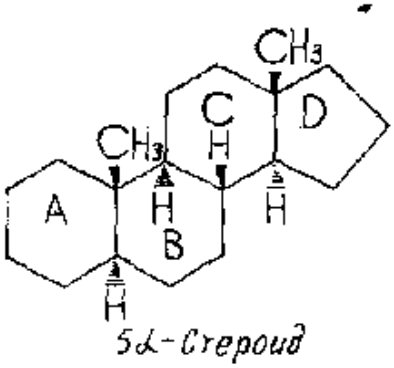


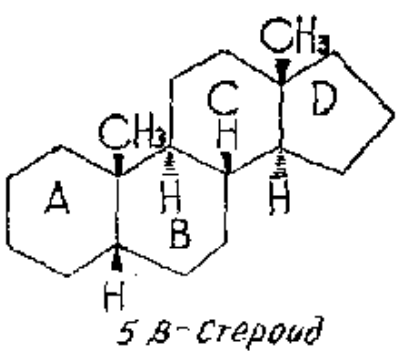

Стероидларга қуйидаги бирикмалар: 1) стеринлар ва уларга яқин бўлган D группа витаминлари; 2) ўт кислоталари; 3) жинсий гормонлар; 4) «юрак» гликозидларининг агликонлари; 5) сапонинларнинг стероид агликонлари ва баъзи бир боцқа моддалар киради. Юқорида номлари қайд этилган бирикмаларнинг ўзи стероидларнинг ниҳоятда аҳамиятга эга эканлигини кўрсатади.

**Стероидларнинг стереоизомерияси.** Алмашинмаган стеран молекуласидаги олтита умумий углерод атомлари асимметрик углерод атомлари бўлиб, у олтмиш тўртта стереоизомерларга эга ($2^6=64$). Қолган углерод атомларидаги водородлар ўринбосарларга алмашса, мумкин бўлган стереоизомерларнинг сони яна ҳам ошиб кетади. Бироқ, табиатда стероидларнинг фақат нисбатан кўп бўлмаган стереоизомерлари учрайди. Стероидлар А ва В, В ва С, С ва D ҳалқаларининг умумий углерод атомларидаги водородлар ёки бошқа ўринбосарлар тасаввурдаги ҳалқа текислигига нисбатан худди *цис-* ва *транс-* декалинлардаги каби *цис-* ва *транс-* ҳолатда бўлиши мумкин. Табиий стероидларда В ва С ҳалқалар ҳамавақт, С ва D ҳалқалар эса қарийб ҳамавақт *транс-*ҳолатда бириккан бўлади. А ва В ҳалқалар эса *транс-*ҳолатда ҳам, *цис-*ҳолатда ҳам бириккан бўлиши мумкин. Стероидларда ҳамма циклогексан ҳалқалари *кресло* шаклида бўлади.

Умумий углерод атомларидаги водородлар ва ўринбосарларнинг тасаввурдаги ҳалқалар текислигининг остида ёки устида жойлашганлиги тегишли равишда α ва β ҳарфлари билан белгиланади. А ва В ҳалқалар бирикишининг стереохимияси бешинча ҳолатдаги водород атомининг фазодаги ҳолати билан кўрсатилади: 5α-стероид А ва В ҳалқаларнинг *транс-*ҳолатда бирикканлигини, **5β-стероид эса *цис-*ҳолатда бирикканлигини кўрсатади:**




5α-Стероид

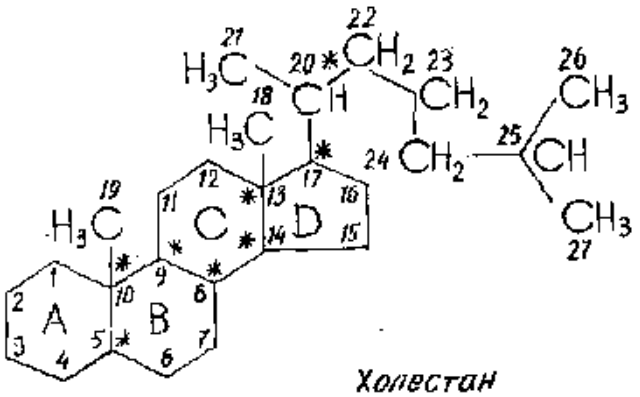



5β-Стероид

Стероидларда стереоизомерия вужудга келишининг яна бир муҳим сабаби учинчи углерод атомидаги конфигурациянинг ҳар хиллигидир. Ҳамма табиий стеринларнинг учинчи углерод атомидаги фазовий конфигурация бир хил бўлиб, у β-конфигурация каби белгиланади. Баъзи бир 3-оксистероидларда, масалан, ўт кислоталарда учрайдиган қарама-қарши конфигурация α-конфигурация дейилади. Формулаларни ёзишда конфигурацияларнинг фарқини кўрсатиш учун учинчи углерод атоми билан гидроксил орасидаги боғ ё туташ йўғон чизиқ (β-конфигурация), ёки пунктир (*α-конфигурация*) билан ёзилади.

## СТЕРИНЛАР ВА $D_2$ ВИТАМИНИ

Стеринлар — *полициклик кристалл ҳолидаги спиртлар бўлиб*, холестан деб аталувчи углеводороднинг ҳосилалари ҳисобланади. Холестан циклопентанпергидрофенантрендан С-10 ва С-13 ҳолатларда метил группаларнинг ҳамда циклопентан ҳалқасига бириккан саккизта углероддан ташкил топган шохланган ён занжирнинг мавжудлиги билан фарқ қилади:



*Холестан*

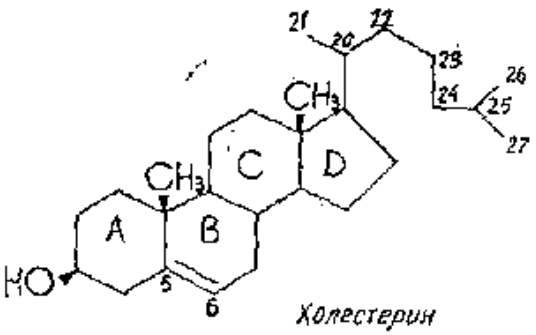
Ҳамма стеринлар холестаннинг 3-оксиҳосилалари ҳисобланади.

**Холестерин** — зоостеринларнинг энг аҳамиятли намояндасидир. У организмнинг ҳамма тўқималарида, айниқса нерв тўқималарида кўп миқдорда учрайди. Холестерин, шунингдек ўт тошида учрайди ва у биринчи марта ундан ажратиб олинган*. Холестерин холестандан 3-ҳолатда гидроксилнинг ва 5- ва 6-углерод атомлари орасида қўш боғнинг мавжудлиги билан фарқ қилади (қўш боғ А ҳарфи билан белгиланиб, унинг юқорисига қўш боғ нечанчи углероддан бошланишини кўрсатадиган сон қўйилади).

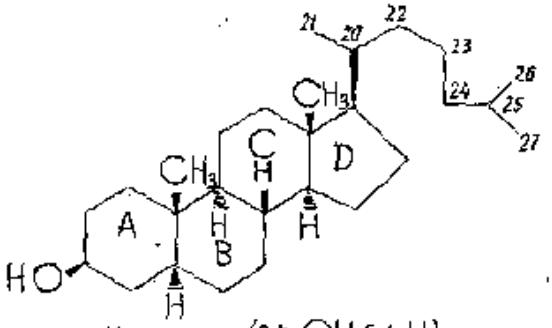
Холестерин қайтарилганда қўш боғ узилади ва иккита водород атоми бирикади. Бунда 5-углерод атомида асимметрик марказ пайдо бўлганлиги туфайли дигидрохолестерин иккита стереоизомер-формада — *цис-* изомер ва *транс-* изомер ҳолида бўлади (Н ва $CH_3$ ларнинг А/В ҳалқалар системасининг бир ёки қарама-қарши томонида жойлашишига нисбатан).

---

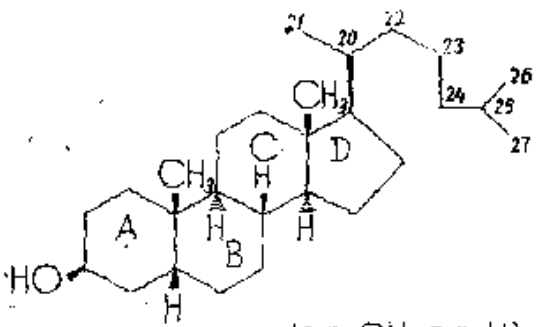
* Грекча *chole* — ўт сўзидан келиб чиққан.



Холестерин



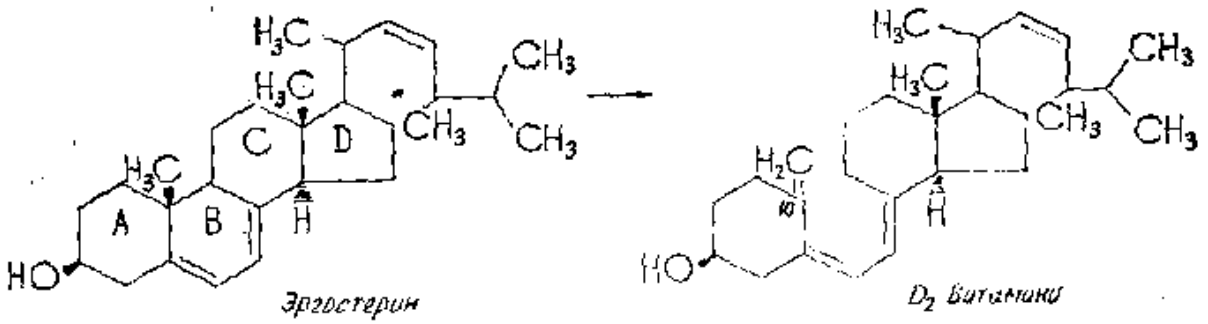
Холестанол (3β-OH, 5α-H)



Копростанол (3β-OH, 5β-H)

*Цис*- дигидрохолестерин копростанол деб аталади ва организмдан чиқинди билан бирга ажралиб чиқади. *Транс*- дигидрохолестерин β- холестанол деб аталади ва, одатда, тўқималардан холестерин билан бирга қўшимча тарзда ажралиб чиқади.

**Эргостерин** — фитостеринларнинг энг аҳамиятлиси ҳисобланади. Хамиртуруш таркибида кўп миқдорда сақланади ва ундан ажратиб олинади. Холестериндан фарқли равишда эргостерин ён занжири битта углерод атомига узунроқ (24- углерод атомидаги метил группа) ва молекуласида яна иккита қўш боғ сақлайди. Бу қўш боғлардан бири В ҳалқада — $\Delta^7$, иккинчиси эса ён занжирда — $\Delta^{22}$ жойлашган. Демак, эргостерин молекуласи ҳаммаси бўлиб учта қўш боғ сақлайди. Молекулада оралатма қўш боғлар — $\Delta^5$ ва $\Delta^7$ мавжудлиги туфайли ультрабинафша соҳада эргостерин учун характерли бўлган ютилиш спектри бўлиб, шу билан эргостеринни бошқа стеринлардан фарқ қилиш мумкин:



Эргостерин

$D_2$ витамини

**$D_2$ витамини.** Рахит касаллигининг ривожланишини олдини оладиган, тузилиши жиҳатидан бир-бирига яқин бўлган бир неча моддалар бўлиб, улар D витамини группасига бириктирилган.

Улар ичида $D_2$ витамини энг аҳамиятли бўлиб, медицинада кенг қўлланилади. $D_2$ витамини сутда, сариёғда, тухум сариғида, айниқса балиқ мойида энг кўп сақланади. Уни эргостеринни нурлантириб олиш мумкин. Бунда қатор ўзгаришлар содир бўлиб пировардида В ҳалқа узилади ва яна битта — тўртинчи қўш боғ — $\Delta^{10}$ вужудга келади.

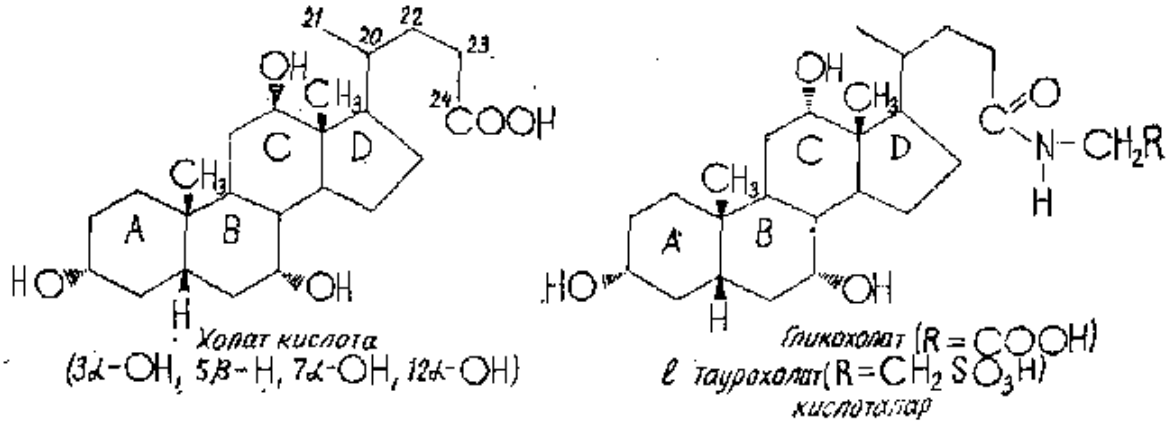
Афтидан, инсон териси ультрабинафша нурлар билан нурлантирганда ҳам ундаги эргостерин $D_2$ витаминига ёки унга яқин моддаларга айланади.

$D_2$ витамини рангсиз ниначимон кристалл модда бўлиб, сувда эримайди, мойларда эса жуда осон эрийди. Молекуласида учта оралатма қўш боғлар бўлгани учун $D_2$ витамини ультрабинафша нурда характерли ютилиш спектрига эга.

### ЎТ КИСЛОТАЛАР

Стеринлар, жумладан холестерин жигарда ўт кислоталарга айланади. Қуйида биз шу ўт кислоталар билан танишамиз.

**Холат кислота** ўт суюқлиғида бошқа ўт кислоталарга нисбатан энг кўп миқдорда сақланади. Стеринлардан фарқли равишда ўт кислоталар молекулаларидаги ён занжир қисқа бўлиб, у карбоксил группа билан тугайдиган бешта углерод атомидан иборат. Холат кислотада учта гидроксил бўлиб, улар 3-, 7- ва 12-ҳолатларда жойлашган ва α- конфигурацияга эга:




Холат кислота
(3α-OH, 5β-H, 7α-OH, 12α-OH)

Гликохолат (R = COOH)
ℓ Таурохолат (R = $CH_2SO_3H$)
кислоталар

Бошқа ўт кислоталар холат кислотадан гидроксил группаларнинг сони билан фарқланади. Масалан, **дезоксихолат** кислотада иккита гидроксил группа бўлиб, улар 3- ва 12-ҳолатларда, **литохолат** кислотада эса фақат битта гидроксил группа бўлиб, у 3-углерод атомида жойлашган.

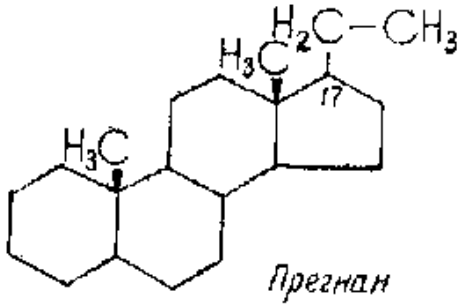
Ўт суюқлиғида ўт кислоталар одатда бошқа моддалар билан, жумладан аминокислоталар билан жуфтлашган ҳолда бўлади. Ана шундай жуфтлашган ўт кислоталарга мисол қилиб пептидсимон тузилган **гликохолат** ва **таурохолат** кислоталарни кўрсатиш мумкин (юқоридаги формулага қаранг).

Ўт кислоталар жуда муҳим физиологик аҳамиятга эга, чунки улар ёғлардан эмульсия ҳосил қилиб, уларнинг қонга сўрилишини осонлаштиради.

Соф ўт кислоталар сувда қийинчилик билан эрийди, аммо уларнинг ишқорий металлар билан ҳосил қилган тузлари сувда яхши эрийди. Ўт кислоталарнинг тузлари сувнинг сирт таранглигини кучли пасайтириб, ёғларнинг эмульсияланишига олиб келади. Бундай эмульсияланган ёғларга энзимлар тўлиқ таъсир қилиб, ёғларнинг ҳазм бўлиши осонлашади.

## КОРТИКОСТЕРОИДЛАР — БУЙРАК УСТИ ҚОБИҒИНИНГ ГОРМОНЛАРИ

Буйрак усти қобиғидан модда алмашинувининг ҳар хил томонларига таъсир кўрсатадиган қирққа яқин гормонлар ажратиб олинган. Ҳамма кортикостероидлар углеводород прегнаннинг ҳосилаларидир. Прегнан ўз навбатида стеран ҳосиласи бўлиб, С-10 ва С-13 ҳолатларда иккита метил группаларни, С-17 ҳолатда эса этил группани сақлайди:

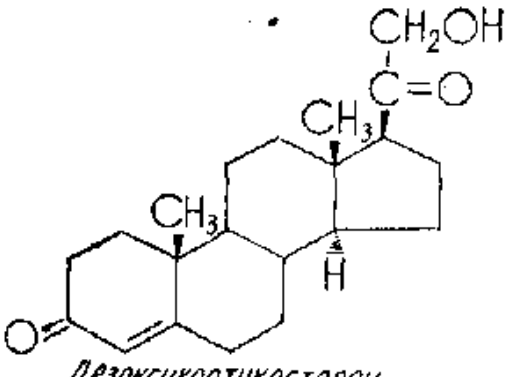


*Прегнан*

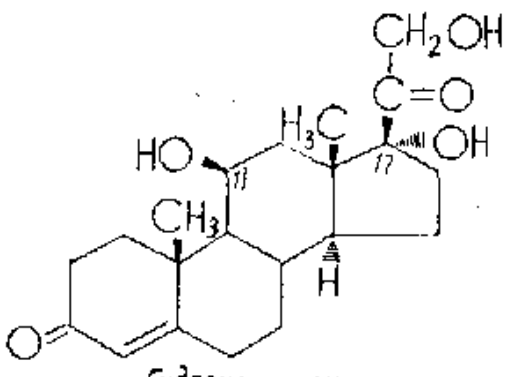
Таъсир кўрсатиш характерига кўра кортикостероидлар, одатда, иккита группага бўлинади: минерал моддалар ва сув алмашинувига таъсир кўрсатувчи минералокортикостероидлар ва асосан, углеводлар алмашинувига таъсир кўрсатувчи глюкокортикостероидлар.

Минералокортикостероидларнинг энг муҳим намояндаси дезоксикортикостерон бўлиб, молекуласининг учинчи ҳолатида карбонил, тўртинчида — қўш боғ ва ўн еттинчида — оксиацетил —CO—$CH_2$OH группани сақлайди. Дезоксикортикостерон организмда натрий ионларини ушлаб қолиб, калийни ажралиб чиқишини кучайтиради. Бу эса ўз навбатида тўқималарнинг сувни бириктириб олишини оширади.

Глюкокортикостероидларнинг энг муҳим намояндаларидан бири — гидрокортизондир:



*Дезоксикортикостерон*

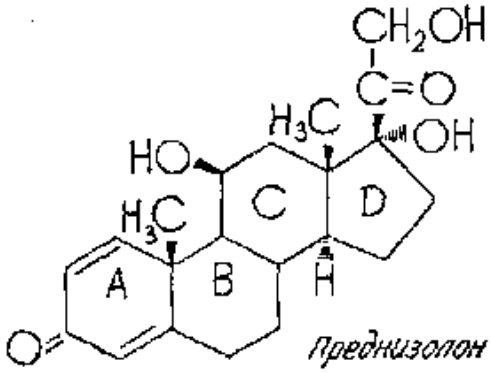


*Гидрокортизон*

Гидрокортизон тузилиши жиҳатдан дезоксикортикостерондан фарқ қилиб, С-11 ва С-17 ҳолатларда иккита гидроксил группаларни сақлайди. С-17 ҳолатдаги гидроксил группа оксиацетил группага нисбатан *транс*- ҳолатда жойлашган.

Гидрокортизон жигарда гликогеннинг тўпланишига, қонда глюкоза миқдорининг ошишига олиб келади ва модда алмашинувининг боришига қатор таъсир кўрсатади. Гидрокортизон, шунингдек, яллиғланишга қарши восита сифатида ҳам қўлланади.

**Преднизолон** ёки $\Delta^1$- **дегидрогидрокортизон.** Преднизолон — оқ



*Преднизолон*

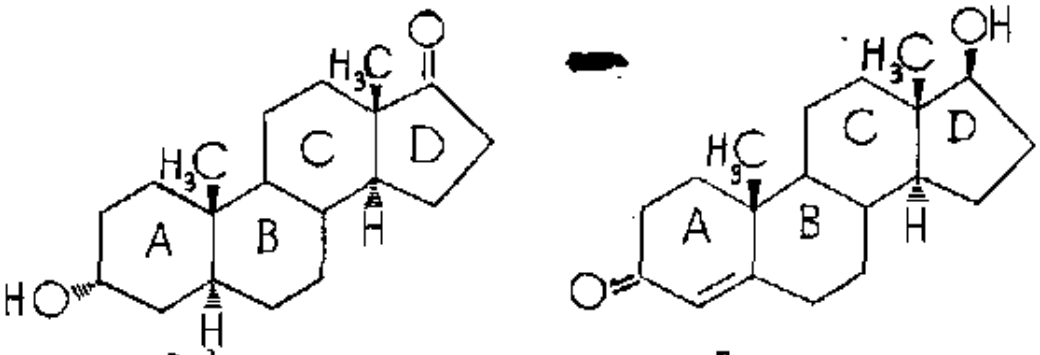
ёки сариқ тусли кристалл модда. Спиртда яхши эрийди, сувда эримайди. У гидрокортизоннинг дегидрогенланган аналогидир. Фармакологик таъсири ва активлиги бўйича преднизонга яқин.

Ҳозирги вақтда медицинада турли кортикостероидлар ва уларнинг синтетик аналоглари кенг қўлланилмоқда.

## ЖИНСИЙ ГОРМОНЛАР

Аёллар ва эркаклар жинсий безларида ишлаб чиқариладиган жинсий гормонлар бутун организмга таъсир кўрсатади. Уларнинг таъсири эркак ва аёлларнинг характерли қиёфасига сабаб бўлади. Жинсий гормонлар қонга тушганда организмда ўзгаришларга учрайди ва шу ҳолда сийдик билан ажратиб чиқарилади. Ажратиб, чиқарилаётган моддалар организмга дастлабки гормонларнинг специфик таъсирини эслатувчи таъсир кўрсатиш хоссасига эга ва шунинг учун ҳам жинсий гормонларга киритилади. Сийдик билан ажралиб чиқадиган бундай гормонлар дастлабки моддаларга нисбатан анчагина кучсиз таъсир қилса ҳам, бу моддаларнинг амалий аҳамияти жуда катта, чунки уларни жинсий безлардан ажратиб олишдан кўра сийдикдан олиш анчагина осон ва иқтисод жиҳатдан фойдалидир.

**Эркакларнинг жинсий гормонлари** ёки андроген моддалар молекуласида ароматик ҳалқа йўқ. Бу группа гормонларнинг энг муҳим намояндалари тестостерон ва андростерондир. Тестостерон уруғдонда ҳосил бўладиган асосий гормон бўлса, андростерон организмда тестостероннинг химиявий ўзгариш маҳсулоти бўлиб, сийдик билан ажралиб чиқади. Ҳар иккала гормон ҳам углеводород андростаннинг ҳосиласидир:

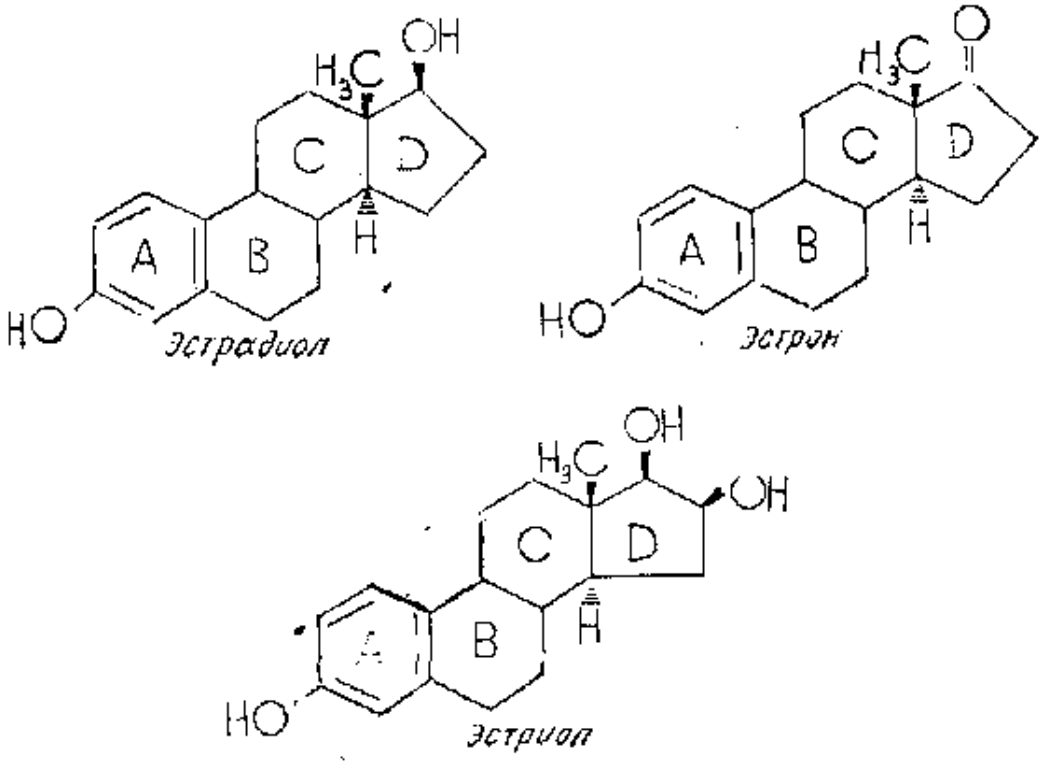



*Андростерон* — *Тестостерон*

Ҳар иккала гормон молекуласида стеринлардаги каби иккита метил группалар бор. Тестостерон молекуласининг А ҳалқасида карбонил группа бўлиб, у учинчи ҳолатда жойлашган. Карбонил группа қўш боғи С-4 ва С-5 оралиғидаги қўш боғ билан ўзаро конъюгирланган, шунинг учун тестостерон спектрнинг ультрабинафша қисмида характерли ютилиш соҳани беради.

Андростерон — тестостероннинг А ҳалқаси гидрогенланиб, D ҳалқаси оксидланиши ҳисобига ҳосил бўлган гормондир.

**Аёлларнинг жинсий гормонлари** ёки эстроген моддалар молекуласида ароматик ҳалқа А мавжуддир. Аёлларнинг жинсий гормонларидан энг аҳамиятлилари — э с т р а д и о л, э с т р о н ва э с т р и о л д и р. Улар углеводород эстраннинг ҳосилаларидир:




*Эстрадиол* — *Эстрон*




*Эстриол*

Бу бирикмалардаги А ҳалқа ароматик характерга эга бўлгани туфайли С-3 ҳолатдаги гидроксил кислотали (фенол) характерга эга.

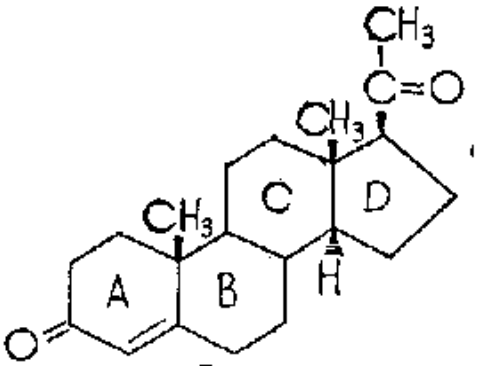
С-10 ҳолатда метил группанинг йўқлиги аёллар жинсий гормонлари тузилишининг иккинчи ўзига хос хусусиятидир. Бу ўзига

хос хусусият уларни эркаклар жинсий гормонларидан ҳамда стеринлар ва ўт кислоталардан ажратиб туради. Эстрадиол аёллар жинсий гормонларининг энг муҳими бўлиб, тухумдонда ҳосил бўлади ва энг юқори активликка эга. Тухумдондаги эстрадиол миқдори жуда камдир, чунончи, 1,5 т. чўчқа тухумдони қайта ишланганда 12 мг кристалл ҳолидаги эстрадиол олинган. Эстрон ва эстриоллар организмда эстрадиолнинг оксидланиш маҳсулотлари бўлиб, сийдик билан ажралиб чиқади.

Ҳомиладор аёллар сийдигидан ажратиб олинадиган эстриол эстронга нисбатан кам активликка эга бўлишига қарамай, у қимматли хоссага эга — у оғиз орқали қабул қилинганда активлиги камаймайди (оғиз орқали қабул қилинганда бошқа гормонларнинг активлиги кескин камаяди ва шунинг учун улар одатда тери остига *юборилади*).

Ҳозирги вақтда юқорида таърифланган жинсий гормонлар ва ўхшаш таъсирга эга бўлган уларга яқин моддалар синтезланган.

**Гестогенлар.** Тухумдоннинг сариқ танасида бир қатор гормонлар сақланиб, улар бачадоннинг фаолиятига таъсир кўрсатади. Бу моддалар гестогенлар деб юритилади. Прогестерон энг актив гестогенлардан бўлиб, у суюқланиш температураси 121°С ва 128°С бўлган иккита полиморф кўринишда бўлади. У химиявий тузилиши бўйича тўйинмаган дикетон бўлиб, ундаги қўш боғ битта кетогруппа қўш боғи билан конъюгирлангандир:




*Прогестерон*

Бу группа бирикмаларнинг асосида прегнан углеводороди ётади.

Прогестерон — оқ кристалл модда, сувда эримайди, спиртда яхши, ўсимлик мойларида эса қийин эрийди. Прогестерон медицинада бачадондан қон кетишнинг баъзи бир турларида, бепуштликда, ҳомилани вақтидан олдин туғилишига йўл қўймаслик мақсадларида қўлланади. У мойли эритмалар ҳолида мускуллар ичига ёки тери остига киритилади.

## «ЮРАК» ГЛИКОЗИДЛАРИНИНГ АГЛИКОНЛАРИ

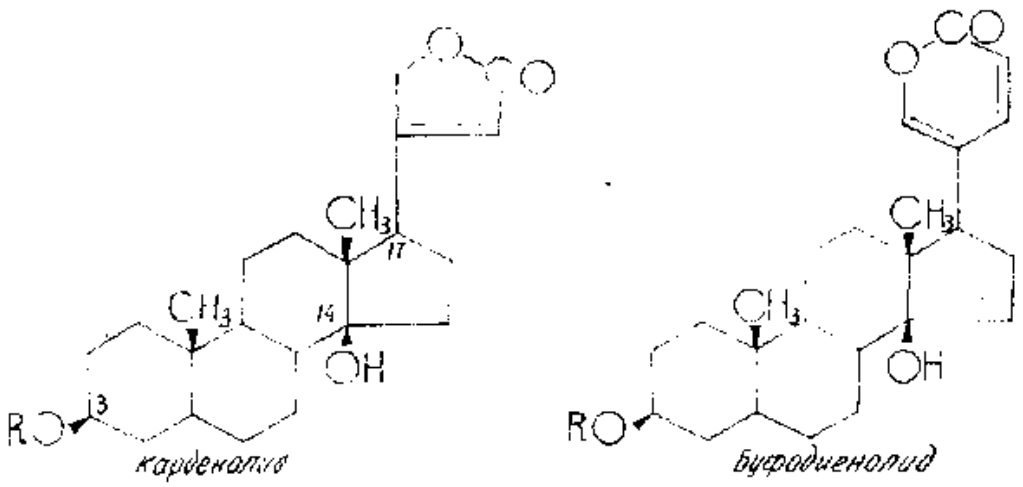
Баъзи бир ўсимликларда, масалан, ангишвонагул (Digitalis purpurea, (Digitalis lanata), строфант (Strophantus Combe) ва бошқаларда жуда кичик дозада юрак мушакларига кучли таъсир

қиладиган гликозидлар сақланади. Бу гликозидлар юрак гликозидлари деб юритилади.

Юрак гликозидлари ўта заҳарли моддалардир. Қадимги ва ўрта асрларда юрак гликозидлари сақлайдиган ўсимликлар заҳар олиш учун қўлланган, бироқ 1875 йили бу заҳарли моддаларни жуда кичик дозада юрак касалликларини даволашда муваффақият билан қўллаш мумкинлиги аниқланди ва шундан бери юрак *гликозидлари тегишли ўсимликлар баргларининг дамламаси*, экстракти ва бошқа препаратлари ҳолида қимматбаҳо тиббий восита сифатида қўлланиб келинмоқда.

Юрак гликозидларининг тузилиши жуда мураккабдир. Юрак гликозиди гидролизланганда унинг молекуласи бир неча оддий шакар молекуласи ва стероид табиатли специфик а г л и к о н г а парчаланади. Гликозидларнинг агликони кўпинча г е н и н деб ҳам аталади. Баъзи бир гликозидлар гидролизланганда шакар ва гениндан бошқа яна сирка кислота ҳам ҳосил бўлади.

*Қатор юрак гликозидлари генинларининг тузилиши яхши ўрганилган.* Улар молекуласида циклопентанпергидрофенантрен ҳалқаси бўлиб, унинг циклопентан қисми юрак гликозидлари учун характерли бўлган тўйинмаган лактон ҳалқаси билан боғланган. Юрак гликозидлари агликонларида беш аъзоли (γ-лактон) ва олти аъзоли (δ-лактон) ҳалқалар сақланади. Шунга кўра юрак гликозидлари иккита группага бўлинади: к а р д е н о л и д л а р — агликон 23 та углерод атоми ҳамда лактон ҳалқада битта қўш боғ сақлайди ва б у ф о д и е н о л и д л а р — агликон 24 та углерод атоми ҳамда лактон ҳалқада иккита қўш боғ сақлайди:

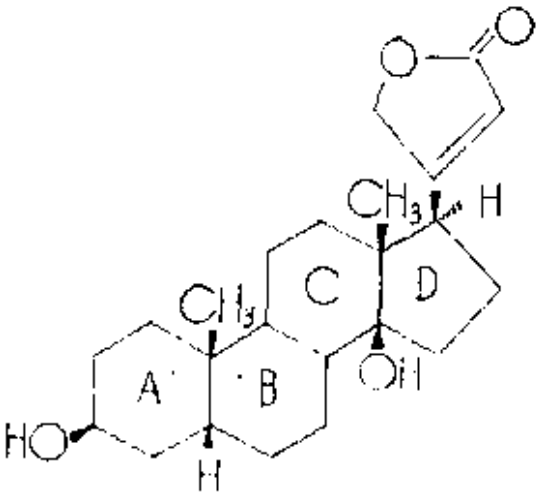



Молекуласида тўйинмаган лактон ҳалқалари сақлагани учун юрак гликозидлари ишқор таъсирига турғун эмас, чунки ишқор таъсирида тўйинмаган лактон ҳалқалар осон гидролизланади.

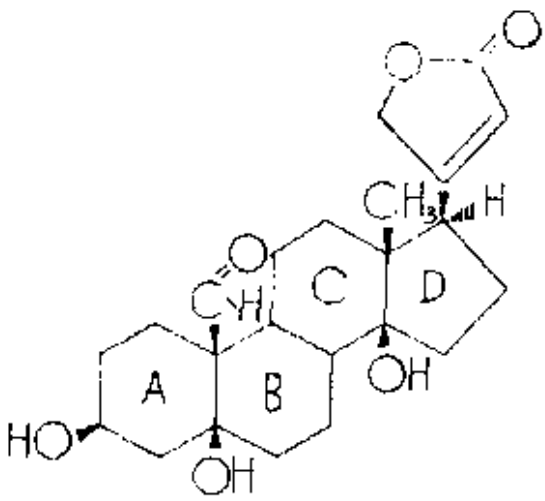
Карденолидлар юрак гликозидларининг катта группасини ташкил қилади: карденолидларнинг генинлари фақат гликозид ҳолида учрайди. Буфодиенолидлар оз сонли ўсимликларда, масалан денгиз пиёзи — Scilla maritima да учрасада, уларнинг баъзилари (сцилларен А) жуда катта биологик активлик намоён қилади.

Буфодиенолидларнинг генинлари ҳам гликозид ҳолида, ҳам шакар бўлмаган моддалар, масалан аминокислоталар билан бириккан ҳолда бўлади.

**Дигитоксигенин** — ангишвонагул гликозидлари дигитоксин ва ланатозид А нинг генинидир. Унинг молекуласидаги циклопентанпергидрофенантрен ҳалқасида иккита ангуляр метил группа ва иккита гидроксил бўлиб, бу гидроксиллар С-3 ва С-14 ҳолатларда жойлашган. С-3 ҳолатдаги гидроксил шакар қисм билан бирикиб гликозидлар ҳосил бўлишида иштирок этади. С-17 ҳолатда циклопентанпергидрофенантрен ҳалқасига тўйинмаган γ-лактон ҳалқаси бириккан.



*Дигитоксигенин*



*Строфантидин*

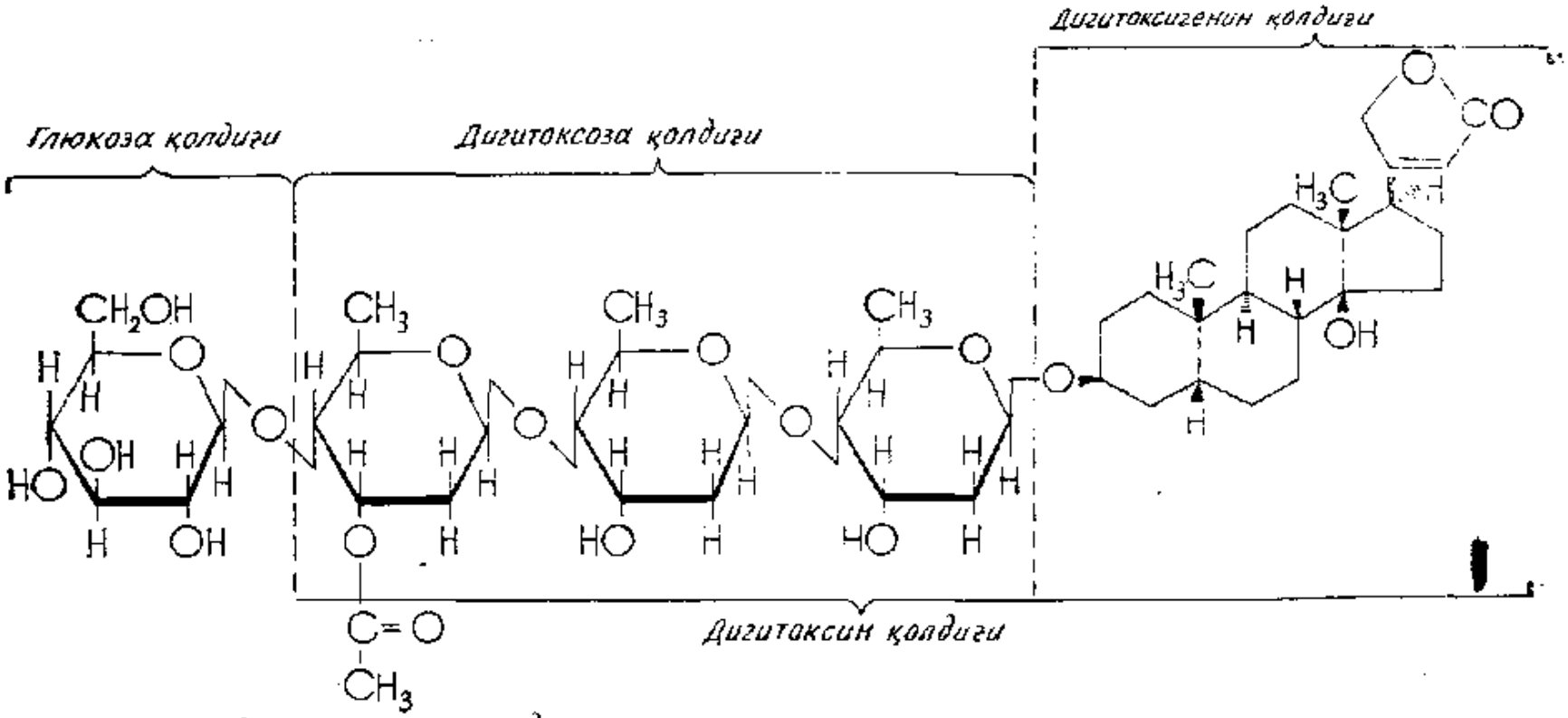
Дигитоксигениндаги С-3 гидроксил β-конфигурацияга, А/В ҳалқалар *цис*-конфигурацияга эга.

**Строфантидин** — строфант ўсимлигининг гликозиди строфантининг генинидир. У дигитоксигениндан фарқли равишда ўз молекуласида С-10 ҳолатда метил группа ўрнига альдегид группа ва С-5 ҳолатда гидроксил сақлайди.

Юрак гликозидлари гидролизланганда тузилиши жиҳатдан характерли моносахаридлар ҳосил бўлади. Чунончи, D-дигитоксоза, D-дигиталоза, D-цимароза шундай моносахаридлар жумласидандир (487-бетга қаранг).

Шуни ҳам таъкидлаб ўтиш керакки, аввал ажратиб олинган *баъзи бир юрак гликозидлари бошқа гликозидларнинг қисман* гидролизланган маҳсулотлари бўлиб чиқди. Масалан, аввалдан маълум бўлган ангишвонагул гликозиди дигитоксин мураккаброқ тузилган гликозид ланатозид А нинг бир қисми эканлиги аниқланди. Ланатозид А қисман гидролизланиб, ундан бир молекула глюкоза ва бир молекула сирка кислота ажралганда дигитоксин гликозиди ҳосил бўлади.

Қуйида ланатозид А гликозидининг тўлиқ тузилиш схемаси келтирилган бўлиб, унда бу гликозид билан дигитоксин орасидаги генетик боғланишни кўриш мумкин:


Дигитоксигенин қолдиги
Глюкоза қолдиги
Дигитоксоза қолдиги
Дигитоксин қолдиги

Ланатозид А

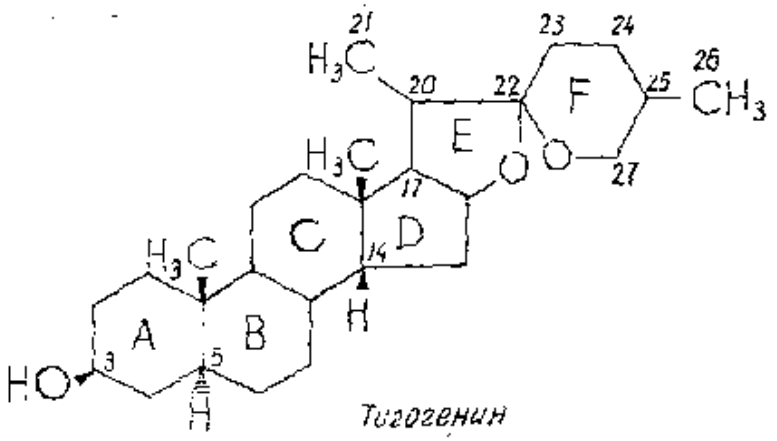
Юрак гликозидларининг организмга таъсири стероид табиатли агликонларга боғлиқ; шакар қолдиқлари гликозидларнинг эришини (соф агликон амалда сувда эримайди) ва чамаси юрак мушакларини гликозидни танлаб қабул қилишини таъминлайди.

## САПОНИНЛАРНИНГ СТЕРОИДЛИ АГЛИКОНЛАРИ

Сапонинлар (латинча sapo — совун сўзидан) деб коллоид эритмалар ҳосил қилиб сувда эрийдиган, чайқатганда жуда кўп кўпик ҳосил қиладиган ҳамда оз концентрацияда қизил қон таначаларини парчалайдиган (гемолиз) ўсимлик гликозидларига айтилади.

Химиявий тузилиши бўйича сапонинларнинг агликонлари икки группа бирикмаларга киради: терпен ҳосилалари ва стероидлар. Қуйида фақат стероид табиатли агликонлар билан қисқача танишамиз. Стероид табиатли агликон сақлайдиган сапонинлар, одатда, юрак гликозидлари билан биргаликда учрайди. Бундай сапонинларга ангишвонагулда сақланадиган дигитонин ва тигонинлар киради.

**Тигогенин** — ангишвонагулда учрайдиган тигонининг агликонидир.



*Тигогенин*

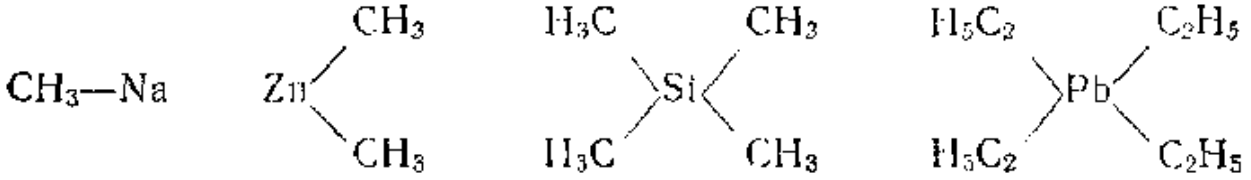
Дигитоксигенинидан фарқли равишда тигонин молекуласидаги циклопентанпергидрофенантрен ҳалқасининг С-14 ҳолатида гидроксил группа йўқ. С-17 ҳолатда бириккан саккизта углерод атомли ён занжир стеринлардан фарқли равишда иккита оксид ҳалқа — беш аъзоли Е ва олти аъзоли F ни ҳосил қилган. С-3 ҳолатдаги гидроксил группа ҳисобига тигогенин моносахарид қолдиқлари билан бирикади.

Тигогениндаги С-3 ва С-5 асимметрик марказларнинг конфигурацияси худди холестанолдаги кабидир (3 β, 5 α).

**Диосгенин** — Dioscorea ўсимлигидан ажратиб олинган сапонин генинидир. Диосгенин тузилиши жиҳатдан тигогенинга ўхшаш бўлиб, ундан фақат С-5 ва С-6 атомлари орасида жойлашган қўш боғнинг мавжудлиги билан фарқланади.

## XXII боб. ЭЛЕМЕНТ-ОРГАНИК БИРИКМАЛАР

Молекуласида углерод атоми билан бевосита боғланган металл ёки металлмас атоми бор органик бирикмалар элемент-органик бирикмалар дейилади. Масалан:




*метил натрий* — *диметил рух* — *тетраметил силан* — *тетраэтил қўрғошин*

Элемент-органик бирикмалар кучли реакцион қобилиятли бирикмалар бўлиб, уларнинг кўпчилиги турли хил органик бирикмаларнинг синтезида қўлланилади. Шунинг учун ҳам бу синф органик бирикмалар катта амалий аҳамиятга эга.

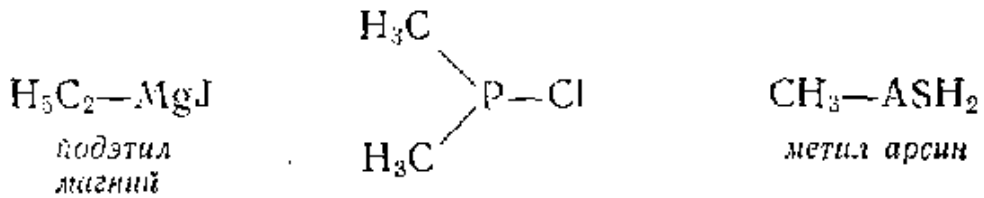
Элемент-органик бирикмалар икки синфга: металл-органик бирикмалар ва металлмас-органик бирикмаларга бўлинади. Уларнинг ҳар бири ўз навбатида тузилишига кўра икки группага бўлинади: 1) соф элемент-органик бирикмалар ва 2) аралаш элемент-органик бирикмалар.

Соф элемент-органик бирикмаларда элемент атомлари фақат углеводород радикаллари билан бириккан бўлади. Масалан:




*триметил фосфин* — *триэтил алюминий*

Аралаш элемент-органик бирикмаларда молекула таркибидаги элемент атомининг валентликлари бир вақтнинг ўзида ҳам органик радикаллар билан, ҳам бошқа элемент атомлари билан бириккан бўлади. Кўпинча, бошқа элемент атомлари ўрнида галоген атомлари бўлади. Масалан:




*подэтил магний* — *хлордиметил фосфин* — *метил арсин*

**Номенклатураси.** Металл-органик бирикмаларни аташда уларни ташкил қилган радикал номига унга бириккан металл номи қўшиб айтилади. Масалан: $(CH_3)_2Hg$ — диметил симоб, $C_2H_5—Mg—Br$ — этилмагний бромид ва ҳоказо.

Металлмас элемент-органик бирикмалар элементларнинг гидриди деб қаралади ва гидриддаги водород атомларининг ҳаммаси ёки уларнинг бир қисми органик радикаллар билан ўрин алмашинган деб тасаввур қилинади. Масалан:

| $CH_3PH_2$ | $(CH_3)_2PH$ | $(CH_3)_3Bi$ |
|---|---|---|
| *метил фосфин* | *диметил фосфин* | *триметил висмутин* |

## МЕТАЛЛ-ОРГАНИК БИРИКМАЛАР

Молекуласида углерод атоми билан бевосита боғланган металл атоми бор органик бирикмалар металл-органик бирикмалар дейилади. Металл-органик бирикмаларни биринчи марта 1849 йилда Франкланд кашф этган. Улар химиявий жиҳатдан жуда ҳам актив бирикмалар бўлганлиги сабабли бундай бирикмаларни ўрганиш кенг ривожланди. Металл-органик бирикмалар, жумладан натрий-органик бирикмалар, А. М. Бутлеровнинг моддалар тузилиш назарияси тўғрилигини исботлашда катта роль ўйнади. А. М. Бутлеров кислота хлорангидридларидан рух-органик бирикмалар воситасида учламчи спиртларни синтез қилди. Бу эса турли хил органик бирикмаларни металл-органик бирикмалар ёрдамида синтез қилишга сабабчи бўлди. А. М. Бутлеров, А. М. Зайцев, Е. Е. Вагнер, С. Н. Реформатский, А. Н. Несмеяновлар рух-органик бирикмалар ёрдамида кетоплар, иккиламчи ва учламчи спиртлар ҳамда турли металл-органик бирикмалар синтез қилиш усулларини ишлаб чиқдилар.

1829 йилда Барбье аралаш магний-органик бирикмалар синтез қилди. Француз олими Гриньяр эса ушбу аралаш магний-органик бирикмаларни турли хил органик синтезларда қўллаш шароитини ишлаб чиқди. Рух-органик бирикма ёрдамида саноқли органик моддалар синтез қилинса, аралаш магний-органик бирикма («Гриньяр реактиви») ёрдамида деярли ҳамма органик бирикмаларни синтез қилиш мумкин. Шунинг учун ҳам химия лабораторияларида Гриньяр реактивидан фойдаланиб турли хил синтезлар ўтказиш кенг ривожланган.

### Олиниш усуллари

1) Галогеналкилларга металлар таъсир эттириб олиш:

$$2Zn+2C_2H_5J\rightarrow Zn(C_2H_5)_2+ZnJ_2$$

Металлнинг табиати ва реакция шароитига боғлиқ ҳолда бу типдаги реакцияларда ёки соф металл-органик бирикма, ёхуд аралаш металл-органик бирикма ҳосил бўлади. Аралаш металл-органик бирикма бўлган Гриньяр реактиви биринчи марта 1861 йилда худди шу усул билан ҳосил қилинган:

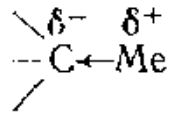
$$C_2H_5—J+Mg\rightarrow C_2H_5—MgJ$$

2. Металл-органик бирикмалардаги бир металлни бошқасига алмаштириш усули билан олиш:

$$(C_2H_5)_2Hg+2Na\rightarrow Hg+2C_2H_5Na$$

Бу усул металлар химиявий активлигига кўра ўзидан пассив металларни уларнинг бирикмаларидан сиқиб чиқаришга асосланган.

***Химиявий хоссалари.*** *Металл-органик бирикмалар кучли химиявий* активликка эга. Бу улардаги С—Ме боғининг қутбланганлиги билан тушунтирилади:



*Металл-органик бирикмаларнинг реакцион қобилияти* металлнинг характерига боғлиқ: ишқорий металлар бирикмаларининг *реакцион қобилияти энг кучли бўлиб, оғир металлар бирикмалариники* — энг камдир.

Металл-органик бирикмаларнинг реакциялари типик гетеролитик реакциялардир. Металл-органик бирикмалар ўрин олиш ва бирикиш реакцияларига киришади. Қуйида биз бу реакцияларни магний-органик бирикмалар мисолида кўриб чиқамиз.

**Литий-органик бирикмалар.** Литий-органик бирикмаларни галоидалкилларга литий таъсир эттириб олиш мумкин:

$$CH_3Br+2Li\rightarrow CH_3Li+LiBr$$

Бу реакцияда эритувчини танлаш муҳим аҳамият кашф этади. *Литийнинг алкилли бирикмаларини олишда одатда эритувчи сифатида* бензол қўлланилади, чунки бу бирикмалар секинлик билан бўлса-да, эфир билан реакцияга киришади. Фениллитий эса эфирли эритмада ҳосил қилинади. Литий-органик бирикмаларни бошқа металл-органик бирикмаларга литий таъсир эттириб ҳам олиш мумкин (2-усулга қ.). Литий-органик бирикмалар рангсиз қаттиқ моддалар бўлиб, турғун эмас, улар энг беқарор металл-органик бирикмалар ҳисобланади, ҳавода ўз-ўзидан ёниб кетади.

Литий-органик бирикмалар синтетик мақсадлар учун амалий аҳамиятга эга. Алкиллитийлар бир қанча афзалликларга эга бўлиб, уларнинг энг асосийси алкиллитийларнинг органик эритувчиларда яхши эришидир. Ишқорий металларнинг металл-органик бирикмаларидан фақат *литий-органик бирикмаларда* металл углерод билан ҳақиқий ковалент боғ орқали боғланган. Литийдан бошқа биринчи группа металларининг металл-органик бирикмаларида *металл-углерод боғи ковалент боғ бўлса-да*, бу боғ кучли қутбланган ва шунинг учун ҳам бу бирикмаларнинг реакциялари *ионли реакцияларга ўхшаш бўлади.*

Литий-органик бирикмаларнинг галоидалкилларга таъсиридан ҳар қандай углеводородни синтез қилиш мумкин:

$$C_2H_5Li+C_2H_5J\rightarrow C_2H_5—C_2H_5+LiJ$$

*Оралатма қўш боғли диенлар литий-органик бирикмалар таъсирида осон полимерланади:*

$$n\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH_2=C—CH=CH_2}+RLi\rightarrow R\left[—CH_2—\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}=CH—CH_2—\right]Li$$

**Магний-органик бирикмалар.** Магний-органик бирикмалар галогенли ҳосилаларнинг сувсизлантирилган (абсолютланган) эфирдаги эритмасига кукун ҳолидаги магний металлини таъсир эттириб олинади:

$$RJ+Mg\rightarrow R—MgJ$$

Умбу реакцияда абсолютланган эфир икки хил, яъни ҳам эритувчи, ҳам *катализатор ролини ўйнайди. Магний кукуни галогенли* ҳосилалар билан эфирсиз муҳитда ҳам бирикади, аммо реакция жуда ҳам секинлик билан содир бўлади.

В. В. Челинцев *ўз тадқиқотлари билан* катализатор сифатида учламчи аминлар олиш ва юқоридаги реакцияни бензолда ўтказиш мумкинлигини кўрсатиб берди. Ниҳоят, шуни айтиб ўтишимиз лозимки, охирги йилларда Гриньяр реактивини олиш реакциясида қатор ҳолларда эфир ўрнида қулайроқ муҳит ҳисобланадиган тетрагидрофуран ишлатилмоқда.

*Гриньяр реактиви* эритмасида аралаш ва соф магний-органик бирикмаларнинг ҳаракатчан мувозанати мавжуд бўлиб, бу мувозанат радикалларнинг табиатига қараб у ёки бу томонга силжиб туради:

$$2R—MgJ\rightleftarrows R—Mg—R+MgJ_2$$

Текширишлар этил ҳосилаларда 43% магний $C_2H_5—MgJ$ ҳолида, 28,5% — $(C_2H_5)_2Mg$ ва 28,5% — $MgJ_2$ ҳолида мавжуд бўлишини кўрсатди. Бироқ, бундан кейин Гриньяр реактиви билан борадиган реакцияларда биз Гриньяр реактивини аралаш магний-органик бирикма R—Mg—Hal кўринишида ёзамиз, чунки бу форма реактивда кўп миқдорда сақланади.

Одатда, ҳосил бўлган магний-органик бирикма эфирдан ажратиб ўтирилмайди, чунки унинг реакцияга киришиш хусусиятига эфирнинг таъсири бўлмайди.

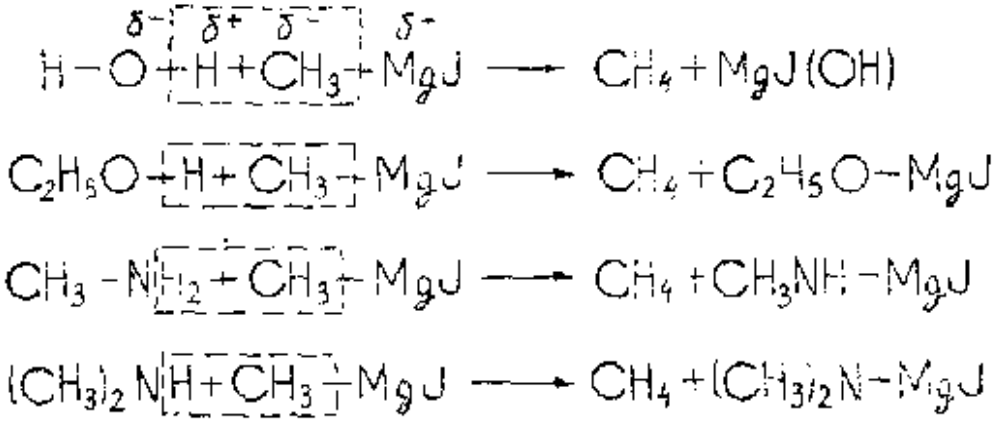
Аралаш магний-органик бирикмалар қаттиқ ҳолдаги моддалар, улар ҳавода аланғаланиб кетмайди.

Юқорида айтиб ўтилганидек, магний-органик бирикмалар,

бошқа металл-органик бирикмалар сингари ўрин олиш ва бирикиш реакцияларига киришади.

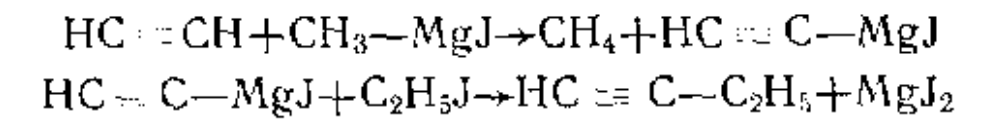
## Ўрин олиш реакциялари

1. Тўйинган углеводородларнинг ҳосил бўлиши. Молекуласида гидроксил группа бўладиган бирикмалар (сув, спирт ва ҳоказо) ҳамда бирламчи ва иккиламчи аминлар магний-органик бирикмаларни осонлик билан парчалайди. Улар парчаланганда углеводородлар ҳосил бўлади. Масалан:



Бу реакцияда ажралиб чиқадиган углеводороднинг ҳажми бўйича текширилаётган модда молекуласидаги ҳаракатчан водород атомларининг сонини аниқлаш мумкин. Бу усул биринчи марта Л. А. Чугаев ва Ф. В. Церевитинов томонидан таклиф қилинган бўлиб, кейинчалик А. И. Терентьев томонидан такомиллаштирилди. Ҳозирги вақтда бу усулдан моддаларнинг тузилишини аниқлашда фойдаланилмоқда.

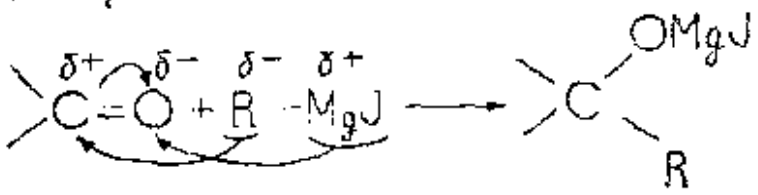
2. Ацетилен гомологларини ҳосил қилиш. Магний-органик бирикмалар ацетилен билан ўрин олиш реакциясига киришади. Бунда ҳосил бўладиган ацетиленид магний йод галогенли ҳосилалар билан реакцияга киришиб, ацетилен гомологларини ҳосил қилади:



*Этилацетилен*

## Бирикиш реакциялари

Магний-органик бирикмалар $=C=O$, $-C\equiv N$, $=C=S$ ва бошқаларнинг қутбланган боғларига осонлик билан бирикади. Булардан металл-органик бирикмаларнинг оксогруппага бирикиш реакциялари катта аҳамиятга эга:



Бу реакцияда магний-органик бирикма нуклеофил реагент бўлиб, унинг углеводород радикали карбонилнинг углеродига, қолган қисми эса кислород атомига бирикади. Ҳосил бўлган маҳсулот *гидролизланганда тегишли спирт ҳосил бўлади.*

Бирикиш реакциялари ёрдамида бирламчи, иккиламчи, учламчи спиртларни ҳамда карбон кислоталарни синтезлаш мумкин (206- ва 220-бетларга қ.).

## КРЕМНИЙ-ОРГАНИК БИРИКМАЛАР

Кремний элементларнинг даврий системасида углероднинг остида тургани учун қатор ҳоссалари билан углеродга ўхшаш элементдир. Углерод атомлари сингари, кремний атомлари ҳам бир-бири билан нисбатан осонликча ковалент боғ ҳосил қилиб бирикиши мумкин; бинобарин органик молекулалардаги углерод атомларидан тузилган занжирга ўхшаш кремний атомларидан тузилган занжир сақлаган молекулалар ҳосил бўлиши мумкин. Бироқ углерод атомидан фарқли равишда кремнийнинг валент электронлари ядродан битта эмас, балки иккита электрон қавати билан ажратилган ва шунинг учун ҳам Si—Si ковалент боғлар C—C богларга нисбатан анчагина кучсиз.

**Силанлар** — кремнийнинг водород билан ҳосил қилган бирикмалари бўлиб, углеводородларга ўхшашдир. Уларга силан — $SiH_4$ (метанга ўхшаш), дисилан — $Si_2H_6$ (этанга ўхшаш) ва бошқалар киради. Юқорида айтиб ўтганимиздек, Si—Si боғи мустаҳкам эмаслиги туфайли силанларнинг сони кўп эмас.

Силанларни олиш учун кварц $SiO_2$ магний билан қотиштирилиб, олинган қотишма кислота билан парчаланади:

$$4Mg+SiO_2\rightarrow 2MgO+SiMg_2$$

$$SiMg_2+4HCl\rightarrow SiH_4+2MgCl_2$$

Одатда, ушбу реакцияда силанлар аралашмаси ҳосил бўлади. Сўнгра аралашма фракциялаб ажратилади.

Углеводородлардан фарқли равишда силанлар турғун бўлмаган бирикмалардир, улар ҳавода ўз-ўзидан ёниб кетади:

$$SiH_4+2O_2\rightarrow SiO_2+2H_2O$$

Сув ҳам силанларни парчалайди:

$$SiH_4+2H_2O\rightarrow SiO_2+4H_2$$

Галогенлар таъсир эттирилганда силанлар ўрин олиш реакцияларига киришади. Бунда силаннинг қатор галогенли ҳосилалари олинади:

$$SiH_4+Cl_2\rightarrow SiH_3Cl+HCl$$

$$SiH_3Cl+Cl_2\rightarrow SiH_2Cl_2+HCl$$ ва ҳоказо.

**Алкилсиланлар** — силанларнинг ҳосиласи бўлиб, улардаги бир ёки бир неча водород атомларини радикалларга алмашинишидан ҳосил бўлади. Алкилсиланлар қуйидаги усуллар билан олиниши мумкин:

1. Силаннинг галогенли ҳосилаларига турли металл-органик бирикмалар таъсир эттириб олиш:

$$SiH_3Cl+R—MgCl\rightarrow SiH_3R+MgCl_2$$

2. Вюрц реакцияси бўйича, яъни галогеналкилларга натрий иштирокида тетрахлорсилан таъсир эттириб олиш:

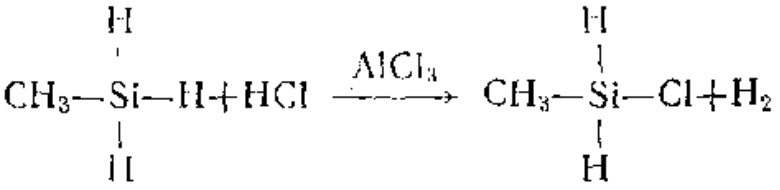
$$4R—Cl+SiCl_4+8Na\rightarrow 8NaCl+SiR_4$$

**Хоссалари.** Алкилсиланлар — одатда газсимон (масалан, метилсилан ($SiH_3CH_3$) ёки суюқ (масалан, тетраметилсилан $Si(CH_3)_4$] моддалардир. Силандаги водород атомларининг радикалга кўпроқ алмашинишидан ҳосил бўлган бирикмалар химиявий жиҳатдан барқарор бўла боради. Кремний-органик бирикмалар орасида тетраалкил силанларнинг ($SiR_4$) хоссалари углеводородларнинг хоссасига яқин келиб қолади.

Силаннинг водороди радикалга кам алмашинган бирикмалари осон оксидланади, ёнади, ишқор таъсир эттирилганда эса водород ажратиб чиқаради ва кислородли бирикмалар ҳосил қилади.

Алкилсиланларнинг алоҳида намояндаларидан **тетраметилсилан** $(CH_3)_4Si$ — рангсиз суюқлик бўлиб, сувдан енгил, 26°С да қайнайди; **тетраэтилсилан** $(C_2H_5)_4Si$ эса 153°С да қайнайди. Улар галоген билан осон реакцияга киришади ва молекуласидаги водородни галогенга алмаштиради.

**Алкилгалогенсиланлар** — алкилсиланларнинг галогенли ҳосилалари бўлиб, уларни моно-, ди- ва триалкилсиланларни водород хлорид билан ($AlCl_3$ нинг каталитик таъсирида) қиздириш орқали олинади:



Алкилгалогенсиланларни, шунингдек, кремнийга мис, кумуш, рух каби катализаторлар иштирокида бевосита галогеналкиллар таъсир эттириб олиш мумкин:

$$Si+2RCl\rightarrow R_2SiCl_2$$
$$2Si+4RCl\rightarrow RSiCl_3+R_3SiCl$$

Алкилсиланлар галогенли ҳосилаларининг кам сонли галоген сақлаган бошланғич намояндалари (масалан, метилхлорсилан $CH_3SiH_2Cl$, метилдихлорсилан $CH_3SiHCl_2$) — осон учувчан суюқликлардир.

**Силаноллар** — алкилсиланларнинг гидроксилли ҳосилалари бўлиб, спиртларга ўхшаш бирикмалардир. Гидроксил группаларининг сонига қараб алкилмоносиланол, алкилсиландиол ва алкилсилантриоллар бўлади. Улар алкилгалогенсиланлар ва алкоксисиланларнинг сув билан реакцияга киришиши натижасида ҳосил бўлади. Бунда алкилгалогенсиланлардаги галоген атомларининг сонига қараб алкилмоно-, ди- ва трисиланоллар ҳосил бўлади:

$$R_3SiCl+HOH\rightarrow R_3SiOH+HCl$$

$$R_2SiCl_2+2HOH\rightarrow R_2Si(OH)_2+2HCl$$

$$RSiCl_3+3HOH\rightarrow RSi(OH)_3+3HCl$$

$$R_2Si(OR)_2+2HOH\rightarrow R_2Si(OH)_2+2ROH$$

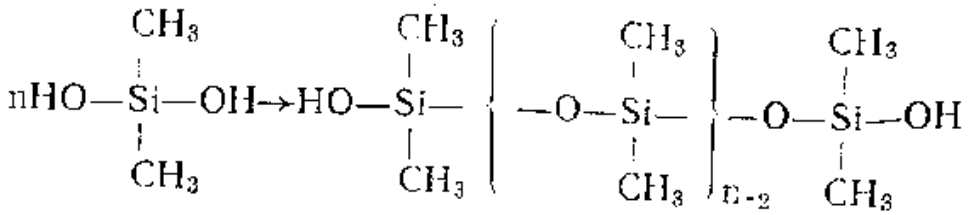
*диалкилдиалкокси силан* — *диалкил силандиол*

Ҳосил бўлган силаноллар беқарор бирикма, улар дарҳол ўзаро бирикиб сув ажратиб чиқаради. Шунинг учун ҳам соф ҳолдаги силаноллар олиб бўлмайди. Триалкилсиланоллар, масалан триметилсиланол таркибидан сув чиқариб юборилиши натижасида гексаметилсилоксанга айланиб қолади:

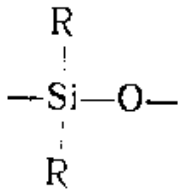
$$2(CH_3)_3Si—OH\rightarrow (CH_3)_3Si—O—Si(CH_3)_3+H_2O$$

*гексаметилсилоксан*

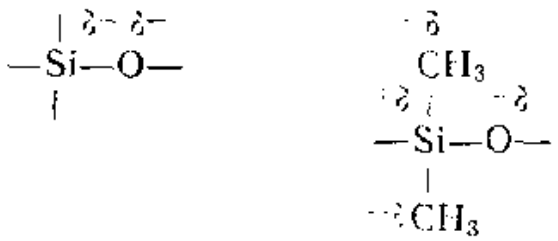
Диалкилсиландиоллардан, масалан диметилсиландиолдан сув чиқиб кетиши натижасида **полисилоксан** бирикма, яъни «силикон» ҳосил бўлади:



Кремний-органик бирикмаларда кремний силоксан занжирини ҳосил қилади. Силоксан занжирнинг элементар звеноси умумий ҳолда қуйидагича ифодаланади:



*Силоксан занжирдаги кремний углерод боғи ва умуман элемен*тар звенодаги атомлар орасидаги боғлар қутбланган ва ковалент боғ ионли боғга яқинлашган:



Атомларнинг ўзаро қутбланиши полисилоксанларнинг иссиққа чидамлилигини оширади ва оксидловчилар таъсирида деструкцияланишини камайтиради. Шунинг учун кўпчилик кремний-органик полимерлар 350—400°С атрофида ҳам парчаланмайди.

Кремний-органик полимерлар суюқ, қаттиқ ҳамда юқори даражада эластик (каучукка ўхшаш) ҳолатда бўлиши мумкин. Улар иссиққа чидамли, ёнмайди, совуқда қотмайди, сувни шиммайди, органик эритувчиларда эримайди, агрессив суюқликлар таъсирига барқарор бирикмалардир. Шунинг учун ҳам улардан махсус хусусиятли силикон резина ва каучуклар, елимлар, машина мойлари, пардалар ва ҳатто толалар ҳам тайёрлаш мумкин. Ҳозирнинг ўзида кремний-органик полимерлардан электрон токини ўтказмайдиган ва металл асбобларни занглашдан сақлайдиган лаклар, сувни шиммайдиган кийим-кечаклар, мустаҳкам пластмассалар, юқори ҳамда жуда паст температурага чидамли кабел симлари, силокон каучуклар ишлаб чиқарилмоқда. Ундан ташқари, кремний-органик полимерлардан радиотехникада, самолётсозликда ва бошқа соҳаларда ҳам кенг фойдаланилмоқда.

Кремний-органик бирикмалар химиясини ривожлантиришда ва бу бирикмаларни биринчи бўлиб халқ хўжалигининг турли соҳаларига жорий этишда академик К. А. Андрианов катта ҳисса қўшган. Ҳозирги вақтда кремний-органик бирикмалар таркибига турли хил металлар киритилиб, уларнинг хоссалари яна ҳам яхшиланмоқда.

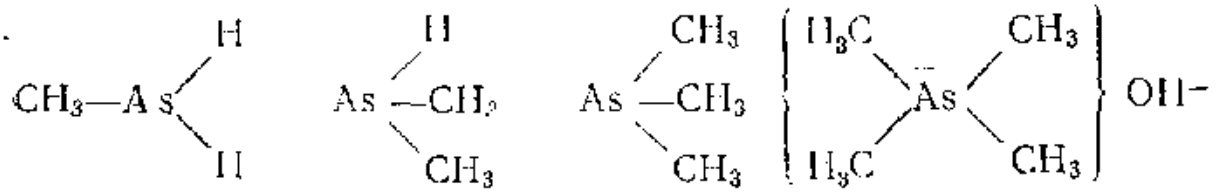
### Мишьяк-органик бирикмалар

Ёғ қатори мишьяк-органик бирикмалардан алкил арсинлар ва алкил арсин кислоталарни кўриб чиқамиз. Алкил арсинларни — бир, икки ёки уч водород атоми радикал (R) га алмашинган водород арсинит $AsH_3$ ҳосиллари деб қараш мумкин. Демак, алкил арсинлар тузилиш фромуласи жиҳатидан аминлар ҳамда фосфинларга ўхшайди:



*водород арсинит* *триалкил арсин*

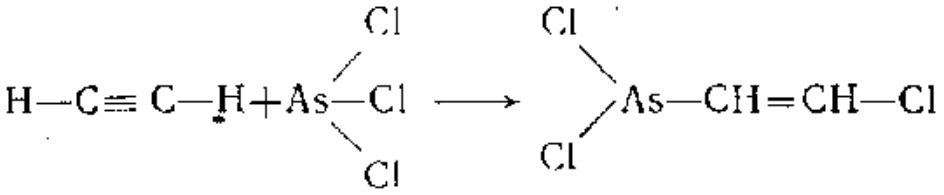
Алкил арсинлар ҳам аминлар ва фосфинлар каби бирламчи, иккиламчи, учламчи ва тўртламчи арсоний бирикмалар ҳолида *бўлиши мумкин. Масалан:*



*метиларсин* *диметил-арсин* *триметил-арсин* *тетраметил арсоний гидрат*

Алкил арсинлар осон буғланувчан суюқликлар бўлиб, сувда эримайди, қўланса ҳидли. Алкил арсинлар осон оксидланади ҳамда қайтарилади. Алкил арсинлар оксидланганда беш валентли мишьяк-органик бирикмалар ҳосил бўлади. Алкил арсинлар жуда заҳарли бўлгани учун уларнинг баъзиларидан биринчи жаҳон урушида жанговар заҳарловчи модда (ЗМ) сифатида фойдаланилган. *Бу моддалар ичида энг заҳарлиси люизитдир.*

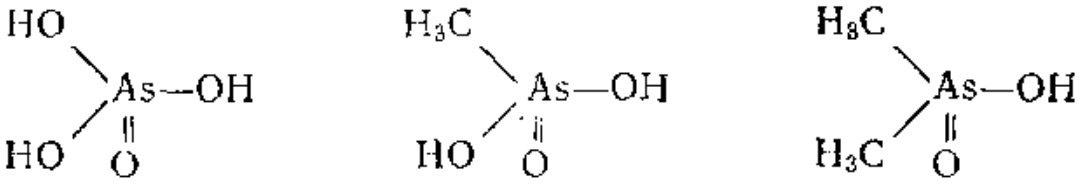
Люизит ёки хлорвинилдихлорарсин мишьяк (III)-хлоридга ацетилен таъсир эттириб олинади:



Бу реакция $AlCl_3$ иштирокида боради.

Люизит — мойсимоон суюқлик бўлиб, оз концентрацияда унинг ҳиди **эронгул** ҳидини эслатади. Иприт сингари, люизит ҳам терини йиринглатувчи ва умумий заҳарловчи таъсирга эга заҳарловчи моддалар группасига киради. Унинг барқарорлиги иприткига нисбатан кам.

**Арсин кислоталарни** — бир ёки икки гидроксил группаси радикалга *алмашинган арсенат кислота ҳосиласи деб қараш мумкин:*



*арсенат кислота* *метил арсин кислота* *диметил арсин (какодил) кислота*

Арсин кислоталар, арсинларга нисбатан анча заҳарсиз. Уларнинг айрим намояндалари дори препаратлари сифатида ишлатилади (арренал).

## ФОЙДАЛАНИЛГАН АДАБИЕТЛАР


**Абдусаматов А.** Органик химия. — Тошкент: Мехнат, 1987.

**Авраменко В. Г., Клеев Б. В., Суворов Н. Н.** Органическая химия. — М.: Высш. школа, 1973.

**Бранд Дж., Эглинтон Г.** Применение спектроскопии в органической химии. — М.: Мир, 1967.

**Гауптман З., Срефе Ю., Ремане Х.** Органическая химия. Перев. с нем. —М.: Химия, 1979.

**Грандберг И. И.** Органическая химия. — М.: Высш. школа, 1980.

**Искандаров С. И., Абдусаматов А. А., Шоймардонов Р. А.** Органик химия. — Тошкент: Ўқитувчи, 1979.

**Казицина Л. А., Куплетская Н. Б.** Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектроскопии в органической химии. — М.: Издательство МГУ, 1979.

**Матье Ж., Панико Р.** Курс теоретических основ органической химии. Перев. с франц. — М.: Мир, 1975.

**Моррисон Р., Бойд Р.** Органическая химия. Перев. с англ. — М.: Мир, 1974.

**Нечаев А. П., Еременко Т. В.** Органическая химия. — М.: Высш. школа, 1985.

**Пацак И.** Органическая химия. — М.: Мир, 1986.

**Петров А. А., Бальян Х. В., Трощенко А. Т.** Органическая химия. — М.: Высш. школа, 1981.

**Потапов В. М.** Введение в органическую химию. — М.: Издательство МГУ, 1979.

**Потапов В. М., Терентьев П. Б.** Начальные сведения по органической химии. — М.: Высш. школа, 1975.

**Райлс А., Смит К., Уорд Р.** Основы органической химии. Перев. с англ. — М.: Мир, 1983.

**Робертс Дж., Касерио М.** Основы органической химии. Т. I—II. Перев. с англ. — М.: Мир, 1978.

**Салем Л.** Чудесная молекула. Перев. с франц. — М.: Мир, 1983.

**Степаненко Б. Н.** Курс органической химии. Ч. I—II. — М.: Высш. школа, 1981.

**Терней А.** Современная органическая химия. Т. I—II. Перев. с анг. — М.: Мир, 1981.

**Тюкавкина Н. А., Бауков Ю. И.** Биоорганическая химия. — М.: Медицина, 1985.

**Эппликвист Д., Де Пюи Ч., Райнхарт К.** Введение в органическую химию. Перев. с англ. — М.: Мир, 1985.

# МУНДАРИЖА


Сўз боши . . . . . 3
Кириш . . . . . 5
А. М. Бутлеровнинг органик бирикмаларнинг химиявий тузилиш назарияси . . . . . 5
Органик бирикмаларнинг классификацияси . . . . . 7
Органик бирикмаларни углерод скелети бўйича классификациялаш . . . . . 7
Органик бирикмаларни молекуладаги функционал группалар бўйича классификациялаш . . . . . 9
Органик бирикмаларнинг номенклатураси . . . . . 9
I БОБ. **Органик моддаларни ўрганиш** . . . . . 17
Органик бирикмаларнинг тузилишини ўрганишда қўлланиладиган замонавий физикавий усуллар . . . . . 18
II БОБ. **Органик бирикмаларнинг фазовий тузилиши** . . . . . 43
Конфигурация . . . . . 45
Молекулаларнинг моделлари ва стереохимиявий формулалар . . 46
Молекулаларнинг симметрияси . . . . . 47
Битта хираллик маркази сақлаган стереоизомерлар . . . . . 51
Нисбий ва абсолют конфигурация . . . . . 54
Бир неча хираллик маркази сақлаган стереоизомерлар . . . . 56
Рацематлар . . . . . 61
Рацематларни энантиомерларга ажратиш . . . . . 62
Асимметрик синтез . . . . . 64
Конформация . . . . . 66
Очиқ занжирли бирикмаларнинг конформацияси . . . . . 67
Бирикмаларнинг фазовий тузилиши билан уларнинг биологик активлиги орасидаги боғланиш . . . . . 70
III БОБ. **Органик бирикмалардаги химиявий боғлар** . . . . . 72
Химиявий боғларнинг ҳосил бўлиши ва турлари . . . . . 72
Химиявий боғларнинг электрон назарияси . . . . . 78
Углерод атомининг электрон тузилиши . . . . . 80
Оддий ковалент боғнинг электрон тузилиши . . . . . 80
Қўш ва уч боғларнинг электрон тузилиши . . . . . 84
Молекулада атомларнинг ўзаро таъсири . . . . . 87
Индуктив эффект . . . . . 87
Мезомер эффект . . . . . 89
Электронодонор ва электроноакцептор ўринбосарлар . . . . 92
VI БОБ. **Органик бирикмаларнинг кислотали ва асосли хоссалари** . . . 93
Бренстед кислоталари ва асослари . . . . . 98
Льюис кислоталари ва асослари . . . . . 101
Электрон нуқтаи назардан химиявий реакциялар ва реагентларнинг турлари . . . . . 101

**УГЛЕВОДОРОДЛАР ВА УЛАРНИНГ ФУНКЦИОНАЛ ҲОСИЛАЛАРИ.**
V БОБ. **Углеводородлар** . . . . . 106
Алифатик углеводородлар . . . . . 106
Тўйинган углеводородлар. Алканлар ёки парафинлар . . . . . 106
Тўйинмаган углеводородлар . . . . . 108
Этилен қатори углеводородлари. Алкенлар ёки олефинлар . . 120
Ацетилен қатори углеводородлари. Алкинлар . . . . . 120
Диен углеводородлар, алкадиенлар . . . . . 133
Юқори молекуляр бирикмалар . . . . . 141
Алициклик углеводородлар, циклопарафинлар. Полиметилен углеводородлари . . . . . 151
Ароматик углеводородлар . . . . . 163
Бензолнинг тузилиши . . . . . 163
Бензол ҳалқасидаги ориентация қоидалари . . . . . 173
Бензол ядросидаги электрофил ўрин олиш реакциясининг механизми . . . . . 179

Ароматик сульфокислоталар . . . . . 181
Кўп ҳалқали ароматик углеводородлар . . . . . 183
Туташ бензол ҳалқали ароматик углеводородлар . . . . . 183
Нафталин . . . . . 183
Антрацен ва фенантрен группаси . . . . . 189
Туташмас бензол ҳалқали кўп ядроли бирикмалар . . . . . 191
Бензоид бўлмаган ароматик системалар. Хюккелнинг ароматиклик қоидаси . . . . . 193
VI БОБ. **Углеводородларнинг галогенли ҳосилалари** . . . . . 197
Алифатик галогенли ҳосилалар R—(Hal)$_n$ . . . . . 198
Тўйинган углеводородларнинг моногалогенли ҳосилалари . . . 198
Алканларнинг полигалогенли ҳосилалари . . . . . 207
Тўйинмаган углеводородларнинг галогенли ҳосилалари . . . . 211
Ароматик галогенли ҳосилалар . . . . . 213
**Углеводородларнинг кислород ва олтингугурт сақлаган ҳосилалари** . . 216
VII БОБ. **Углеводородларнинг гидроксил сақлаган ҳосилалари (спиртлар, феноллар, нафтоллар)** . . . . . 217
Тўйинган бир атомли спиртлар. Алканоллар —C$_n$H$_{2n+1}$OH . . . . 217
**Тўйинмаган бир атомли спиртлар** . . . . . 230
Кўп атомли спиртлар . . . . . 232
Икки атомли спиртлар (гликоллар, диоллар) . . . . . 232
Уч атомли спиртлар (триоллар, глицеринлар) . . . . . 234
Ароматик спиртлар . . . . . 237
Феноллар . . . . . 238
Бир атомли феноллар . . . . . 238
Икки атомли феноллар . . . . . 247
Уч атомли феноллар . . . . . 251
VIII БОБ. **Оддий эфирлар** . . . . . 257
Тиоспиртлар ва тиоэфирлар . . . . . 260
*Тиоэфирлар* . . . . . 262
IX БОБ. **Оксобирикмалар. Алдегидлар ва кетонлар** . . . . . 263
Алифатик тўйинган альдегидлар ва кетонлар . . . . . 267
Ароматик альдегид ва кетонлар . . . . . 293
X БОБ. **Карбон кислоталар ва уларнинг ҳосилалари** . . . . . 294
Алифатик бир асосли карбон кислоталар . . . . . 294
Тўйинган бир асосли карбон кислоталар . . . . . 307
Тўйинмаган бир асосли карбон кислоталар . . . . . 312
Алифатик икки асосли карбон кислоталар . . . . . 312
Тўйинган икки асосли карбон кислоталар . . . . . 318
Тўйинмаган икки асосли карбон кислоталар . . . . . 320
Ароматик кислоталар . . . . . 320
Бир асосли ароматик кислоталар . . . . . 325
Икки асосли ароматик кислоталар . . . . . 326
XI БОБ. **Карбон кислоталарнинг функционал ҳосилалари** . . . . . 326
*Мураккаб эфирлар* . . . . . 332
Кислота амидлари ва нитриллари . . . . . 336
Карбонат кислота ҳосилалари . . . . . 339
XII БОБ. **Гетерофункционал кислоталар** . . . . . 340
Гидроксикислоталар ёки спиртокислоталар *(оксикислоталар)* . . . 340
Бир асосли оксикислоталар . . . . . 342
Икки ва уч асосли оксикислоталар . . . . . 350
*Фенолокислоталар* . . . . . 359
Оксокислоталар . . . . . 368
XIII БОБ. ***Алифатик ва ароматик аминлар*** . . . . . 369
Алифатик аминлар . . . . . 375
*Ароматик аминлар* . . . . . 375
Бирламчи ароматик аминлар . . . . . 376
*Иккиламчи ароматик аминлар* . . . . . 380
Учламчи ароматик аминлар . . . . . 381
XIV БОБ. ***Диазо- ва азобирикмалар*** . . . . . 385

Азобўёқлар . . . . . 388
Учфенилметан бўёқлари . . . . . 392
Фталеинлар . . . . . 393
Антрахинон бўёқлари . . . . . 394
XV БОБ. **Гетероциклик бирикмалар** . . . . . 397
Гетероциклик бирикмаларнинг классификацияси ва умумий характеристикаси . . . . . 397
*Беш аъзоли гетероциклик бирикмалар* . . . . . 401
*Бир гетероатомли беш аъзоли гетероциклик бирикмалар* . . . . *401*
Икки гетероатомли беш аъзоли гетероциклар . . . . . 411
*Олти аъзоли гетероциклик бирикмалар* . . . . . 420
Олти аъзоли азот *атоми сақлаган* гетероциклар . . . . . 420
*Олти аъзоли кислород атомли гетероциклик бирикмалар* . . . 433
Олти ва етти аъзоли икки гетероатомли гетероциклар . . . . . 435
*Олти аъзоли иккита азот атоми сақлаган гетероциклар* . . . . 435
Етти аъзоли азот атоми сақлаган гетероциклар . . . . . 442
*Гетероциклардан ташкил топган конденсатланган системалар* . . . 443
Алкалоидлар . . . . . 450
*XVI БОБ. Углеводлар* . . . . . 459
Моносахаридлар. Монозалар. Оддий углеводлар . . . . . 460
*Мураккаб углеводлар ёки полисахаридлар.* Полиозалар . . . . . 489
Шакарсимон полисахаридлар . . . . . 489
*Шакарга ўхшамаган мураккаб углеводлар ёки юқори полигахаридлар* . . . . . 495
XVII БОБ. **Пептидлар ва оқсиллар** . . . . . 507
Аминокислоталар . . . . . 507
Полипептидлар . . . . . 521
Оқсил моддалар ҳақида тушунча . . . . . 526
XVIII БОБ. **Нуклеин кислоталар** . . . . . 531
Нуклеин асослари. Нуклеотидлар . . . . . 531
Нуклеин кислоталар ҳақида тушунча . . . . . 538
XIX БОБ. **Липидлар** . . . . . 544
Совунланадиган липидлар . . . . . 544
*Совунлар. Синтетик ювувчи воситалар* . . . . . 554
Фосфолипидлар . . . . . 557
XX БОБ. **Терпенлар** . . . . . 559
Ациклик терпенлар . . . . . 561
Моноциклик терпенлар . . . . . 562
Бициклик терпенлар . . . . . 565
XXI БОБ. **Стероидлар** . . . . . 573
Стеринлар ва $D_2$ витамини . . . . . 575
Ўт кислоталар . . . . . 577
Кортикостероидлар — буйрак усти қобиғининг гормонлари . . . . 578
Жинсий гормонлар . . . . . 579
«Юрак» гликозидларининг агликонлари . . . . . 581
Сапонинларнинг стероидли агликонлари . . . . . 585
XXII БОБ. **Элемент-органик бирикмалар** . . . . . 586
Металл-органик бирикмалар . . . . . 587
*Кремний-органик бирикмалар* . . . . . 591
Мишьяк-органик бирикмалар . . . . . 594
Фойдаланилган адабиётлар . . . . . 596

*УЧЕБНОЕ ИЗДАНИЕ*

*На узбекском языке*

ИНОЯТ МИРЗАЕВИЧ ПРИМУХАМЕДОВ

кандидат химических наук, доцент

**ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

Редакция мудири *А. Камолов*
Муҳаррирлар *Ҳ. Исматов, Н. Рустамова*
Бадиий муҳаррир *О. Аҳмаджонов*
Техмуҳаррир *Л. Жахарина*
Мусаҳҳиҳ *М. Қодирова*

ИБ № 1566.

Теришга берилди. 22.02.90. Босишга 25.07.90 да рухсат этилди. Бичими 60×90¹/₁₆. № 2 босмахона қоғози. Адабий гарнитура. Юқори босма. Шартли босма тобоқ 37,5. Шартли бўёқ-оттиски 37,5. Нашр. ҳисоб тобоғи. 34,47. 100—89 рақамли шартнома. Жаъми 10000 нусха. 357 рақамли буюртма. Баҳоси 1с. 60 т.

Уз[redacted] «Медицина» нашриёти, 700129. Тошкент, Навоий кўчаси, 30.
Ўзбекистон [redacted] Давлат матбуот комитети Тошкент «Матбуот» матбаа ишлаб чиқариш бирлашмасининг 3-босмахонаси, 700194. Юнусобод даҳаси, Муродов кўчаси, 1.