

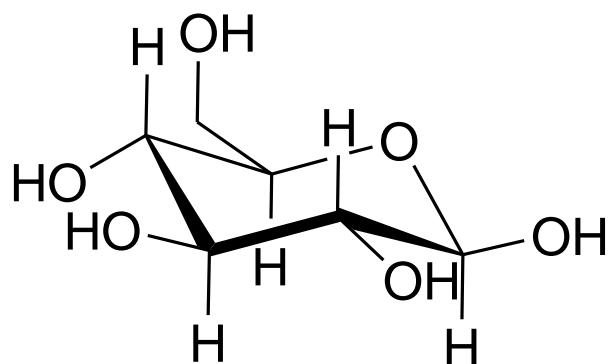
**O'ZBEKISTON RESPUBLIKASI OLIY VA O'RTA
MAXSUS TA'LIM VAZIRLIGI**

BUXORO DAVLAT UNIVERSITETI

**S.F. Abdurahmonov
E.A.Xudoyarova**

**ORGANIK KIMYODAN LABORATORIYA
MASHG'ULOTLARI**

**O'quv uslubiy qo'llanma 5 140 500 – Kimyo ta'lism yo'nalishi
talabalari uchun mo'ljallangan**



Buxoro – 2020

Ushbu o'quv – uslubiy qo'llanmada organik kimyo fani bo'yicha bajariladigan tajribalar yoritilgan.

Qo'llanma 5140500- kimyo ta'lim yo'nalishi talabalari uchun mo'ljallangan bo'lib, har bir laboratoriya ishi uchun qisqacha nazariy qism ham kiritilgan. Bu talabalarning tegishli mavzuni oson o'zlashtirishlariga yordam beradi.

Qo'llanmadan tibbiyot oliygohlarida tahsil oluvchi talabalar, shuningdek, kimyo, biologiya o'qituvchilari, akademik litsey va kasbhunar kollejlari o'quvchilari ham foydalanishlari mumkin.

Taqrizchilar:

B.B. Umarov – Buxoro davlat universiteti “Kimyo” kafedrasi professori, kimyo fanlari doktori

V.N. Axmedov – Buxoro muhandislik texnologiya institute kimyo kafedrasi mudiri, dotsent, kimyo fanlari nomzodi

Oquv uslubiy qo'llanma Buxoro davlat universiteti ilmiy kengashi tomonidan (2020 yil 29 avgust 1-sonli bayonnomma) nashrga tavsiya etilgan.

SO'ZBOSHI

Universitetlarda organik kimyo kursidan o'tkaziladigan laboratoriya mashg'ulotlari talabalarda kimyoviy fikrlashning kengayishiga, bu fanni mantiqiy fikrlash va tushunishga yordam beradi. Organik kimyodan laboratoriya ishlari olib borish talabalarning organik kimyodan olgan bilimlarini mustahkamlashga, ma'lum bir sinfga kiruvchi moddalarning har qaysisining o'ziga xos xususiyatlarini o'rganishga, hamda organik sintez bo'yicha malakali mutaxassislar tayyorlashga yordam beradi.

Hozirgi kunda organik kimyo fanidan dastur talablariga javob beradigan lotin alifbosiga asoslangan o'zbek tilidagi o'quv qo'llanmasining yo'qligi organik kimyodan laboratoriya ishlari o'tkazishni va talabalarning o'zlashtirishini qiyinlashtiradi.

Ushbu uslubiy qo'llanma mana shu kamchiliklarni ma'lum darajada bartaraf qilish maqsadida yozilgan bo'lib, har bir laboratoriya ishi uchun qisqacha nazariy qism ham kiritilgan. Bu talabalarning tegishli mavzuni oson o'zlashtirishlariga yordam beradi.

Qo'llanmaga bajarilishi qiyin bo'lgan, ko'p vaqt talab qiladigan va zaharli moddalar bilan olib boriladigan ishlarni kamroq kiritishga harakat qilindi.

Organik kimyo laboratoriyasida ishlash qoidalari

Organik kimyo laboratoriyasida ishlashda ehtiyyot choralariga rioya qilish zarur, chunki organik moddalar oz yoki ko`p darajada zaharlidir. Bundan tashqari ularning ko`pi tez o`t oladigan va portlovchi moddalardir. Kimyo laboratoriyasida ishlaydigan har bir kishi ishlash vaqtida xavfsizlik texnikasi qoidalariga rioya qilishi kerak.

Qanday tajriba bajarilishdan qat`iy nazar, albatta bajarilishi shart bo`lgan bir qancha umumiy qoidalar mavjud:

1. Laboratoriyada hech kim yo`qligida ishlash yaramaydi. Chunki baxtsiz hodisa ro`y bersa jabrlanuvchiga yordam beradigan va uning oqibatlarini bartaraf qiladigan kimsa bo`lmaydi.

2. Laboratoriyada ish boshlashdan oldin xalat kiyish, suv, elektr energiyasi, gaz borligini ko`zdan kechirish, so`ngra xavfsizlik texnikasi qoidalariga rioya qilish kerak.

3. Har bir talaba, iloji boricha, o`zi uchun ajratilgan joyda ishlashi kerak.

4. O`tkaziladigan tajribaning tavsifi, unda ishlatiladigan asbob va reaktivlar talabaning ish daftarida to`liq yozilgan bo`lishi lozim. Tajriba materialini talaba to`liq o`zlashtirganiga o`qituvchi iqror bo`lganidan keyingina ishni bajarishga ruxsat etadi.

5. Tajribani boshlashdan oldin asbob va reaktivlani ko`zdan kechirish, asboblarning to`g`ri tanlanganligiga (shlif ulangan joylariga yupqa qilib vazelin yoki vakuum surkov moyi surtiladi), tayyorlangan reaktivlarning tozaligiga ishonch hosil qilish zarur.

6. Tajriba o`tkazilayotganda osoyishtalikka, ozodalikka, saranjom-sarishtalikka rivoja qilish kerak.

7. Laboratoriyada chekish, suv ichish va ovqatlanish qat`iy man etiladi.

8. Kimyoviy moddalarning ta'mini tatib ko`rish mumkin emas. Har qanday eritmani pipetka yordamida og`iz bilan so`rib olish man etiladi. Moddaning hidini aniqlash uchun idishga engashmasdan, chuqur nafas olmasdan hidlanadi. Buning uchun ehtiyyotlik bilan moddaning bug`i yoki gaz idish og`zidan burun tomonga qo`l bilan elpiladi va bir oz hidlanadi.

9. Ish vaqtida gaz yoki vodoprovod jo`mraklari va shunga o`xshashlar, elektr asboblari, analistik tarozilar ishlamay qolsa tezda o`qituvchiga yoki laborantga murojaat qilish kerak.

10. Tajriba tugagach, gaz gorelkasi va suv jo`mraklarini berkitish, elektr asboblarni o`chirish, shuningdek tajriba natijalarini laboratoriya daftariga yozish kerak.

11. Tajriba natijasida hosil bo`lgan chiqindilarni, ya`ni kislotalar, ishqorlar, tez o`t oladigan moddalar, fil`tr qog`oz, suvda erimaydigan moddalar, bo`yoq moddalar va shunga o`xshashlarni rakovinaga to`kish man etiladi, ularni maxsus idishlarga yig`ish kerak.

12. Talaba ishlatilib bo`lingan reaktivlarni, o`zi sintez qilgan moddani katta laborantga topshirishi lozim. Ishlatgan idishlarni va asboblarni tozalab, shkaflarga qo`yib, ish joyini toza qoldirishi kerak.

13. Laboratoriya darsini qoldirgan talabaning o`qituvchisiz yoki katta laborantsiz tajriba o`tkazishi ruxsat etilmaydi.

Laboratoriyada rioya qilinishi kerak bo`lgan xavfsizlik texnikasi qoidalari

Laboratoriyada ko`ngilsiz hodisalar sodir bo`lmasligi uchun quyidagi qoidalarga rioya qilish kerak:

1. Laboratoriyada o`t o`chirgich, jun material, himoya ko`zoynagi, rezina qo`lqoplar va yashikda qum bo`lishi kerak.

2. Elektr asboblari sim bilan erga ulangan bo`lishi kerak.

3. Laboratoriyada ikkita eshik (biri zapas) bo`lgani ma`qul.

4. Tajriba tugagach gaz, suv va elektr asboblarni o`chirish kerak.

5. Natriy va kaliy metallarini bankada kerosin, benzol yoki toluoldda saqlash lozim. Ular qisqich bilan olinib, fil`tr qog`oz ustida skalpel' yordamida mayda bo`laklarga bo`linadi.

Natriy va kaliy metallarining mayda bo`laklari qolgan fil`tr qog`ozlarini rakovinaga va axlat chelagiga tashlash qat`iy man etiladi, chunki u yong`in chiqishiga sabab bo`lishi mumkin. Ularni maxsus idishlarga solish yoki spirtda eritib yuborish kerak.

Kaliy va natriy metallariga suv va galoidli birikmalarni tegizmaslik kerak.

6. Oson uchuvchan va tez yonuvchan organik erituvchilar (dietil efir, metil spirt, etil spirt, benzol, toluol, atseton, benzin, petrolej efir va h.k.) saqlanayotgan idish og`zini ochiq holda alanga yoki elektr plitkalari oldida qoldirish man etiladi. Bunday eritmalarini laboratoriyada bir litrdan ko`p saqlash mumkin emas.

7. Reaksiya olib borilayotgan probirka va kolbani qizdirish zarur bo`lsa, qizdirilayotgan idishning og`zini odam ishlamayotgan tomonga qaratish kerak.

8. Tajriba o`tkailayotganda asbobning ulangan joylarini kuzatib turish kerak.

9. Suyuqliklarni yopiq sistemali haydash asbobida haydash mumkin emas, aks holda haydash asbobi yorilishi mumkin. Shuning uchun yig`gich idish ochiq bo`lishi kerak.

10. Vodoprovod suvi shisha sovutgichlarga rezina naylar orqali ulanadi, ulangan joylarni bog`lab qo`yish kerak. Vodoprovod jo`mragini ochishda jo`mrakni sekin burash kerak, aks holda nayda yig`ilib qolgan havo bosim bilan chiqib, shisha sovutgichni sindirishi mumkin.

11. Moy hammomidan foydalaniladigan bo`lsa, tajribani faqat mo`rili shkafda o`tkazish kerak. Hammomni moyning qaynash haroratigacha qizdirish mumkin emas. Undagi termometrning ko`tarilishini himoya ko`zoynagidan foydalanib kuzatish kerak.

12. Talabalar laboratoriyadagi reaktivlarga, idishlarga va asbob-uskunalarga rahbarlarning ruxsatisiz tegishi mumkin emas.

13. Laboratoriya eshidiga, “Laboratoriyani berkitishdan oldin gaz, suv, elektr energiyasini o`chiring! Laboratoriyani ko`zdan kechiring!” degan yozuvlar bo`lishi kerak.

Zaharli, oson alangalanadigan va portlovchi moddalar bilan ishlash

Laboratoriyalarda organik moddalarni sintez qilishda zaharli, oson uchuvchan, oson alangalanadigan, portlovchi reaktiv va erituvchilar bilan ishlashga to`g`ri keladi. Shuning uchun ishlatiladigan organik moddalarining xossalarini bilish ish jarayonida yuz berishi mumkin bo`lgan ko`ngilsiz hodisalarining oldini oladi.

Reaksiya uchun olingan reaktivlarning xossalarini bilish bilan birga reaksiyada hosil bo`ladigan oraliq mahsulotlarning xususiyatlarini ham bilgan ma`qul. Bu bilan tajriba o`tkazayotgan talaba birinchidan, o`zining sog`lig`ini saqlasa, ikkinchidan, atrofdagilarni va muhitni zaharlashdan saqlaydi.

Organik moddalarni sintez qilishda ishlatiladigan moddalarining ko`pi zaharli hisoblanadi. Masalan, dioksan, tetragidrofuran, yog`och spirti, piridin, akrilonitril, benzol, anilin, xlorangidridlar, tsianid kislota va uning tuzlari, fosgen, uglerod va azot oksidlari, diazometan, vodorod sul`fid, simob, brom va boshqalar. Bunday moddalar bilan ishlashda quyidagilarga amal qilish kerak:

1. Ko`p miqdodagi zaharli moddalar bilan qilinadigan ishlar maxsus xonalarda olib boriladi.

2. Laboratoriya zaharli moddalar bilan ishlashda, birinchi navbatda, mo`rili shkafning ishlashi, yig`ilgan asbobning ulangan yerlari mustahkam bo`lishi va sinteza ishlatiladigan tomizgich, ajratgich voronkalarning jo`mraklari puxta o`rnatilgan bo`lishi kerak.

3. Zaharli moddalani o`lchashda yoki tarozida tortishda rezina qo`lqop kiyish, himoya ko`zoynagi taqish, ulardan foydalanib bo`lingandan keyin esa sovunlab yuvish kerak.

4. Zaharli moddalarni yoki eritmalarini laboratoriya qoldirish mumkin emas, ularni ishlatib bo`lgandan so`ng laborantga topshirish shart.

5. Oson alangalanuvchan organik moddalar bilan ishlashda nihoyatda ehtiyoj bo`lish kerak. etil efir, spirt, petroleyn efir, benzol, benzin, ligroin va boshqalar shular jumlasidandir.

6. Oson alangalanuvchan moddalarni ochiq alangada qizdirish, alanga yaqinida saqlash man etiladi, faqat usti berk maxsus elektr plitkalarda, suv hammomida qizdirish va haydash mumkin.

7. Etil efirni haydashda yig`gich idish yaqinida hech qanday alanga manbai bo`lmasligi kerak.

8. Oson alangalanuvchan moddalarni va erituvchilarni salqin va vertilyator o`rnatilgan omborlarda saqlash lozim. Ularni issiq xonalarda, termostat va isitish batareyalari oldida saqlash man etiladi.

9. Zaharli va oson alangalanuvchan moddalar qoldiqlarini rakovinaga, axlat idishiga to`kish man etiladi. Ularni mo`rili shkaf tagiga qo`yilgan maxsus idishlargagina quyish kerak.

10. Oson alangalanuvchan moddalar bilan tajriba o`tkazilayotgan xonada chekish qat`iy man etiladi.

11. Gazometrga vodorod yoki boshqa yonuvchan gazlar to`ldirilayotganda atrofda alanga bo`lmasligi kerak.

12. Kontsentrlangan nitrat kislotaga oson alangalanuvchan moddalarni quyish man etiladi.

13. Kontsentrlangan kislotalar, ishqoriy metallar, ayrim organik moddalar tajriba vaqtida, hamda reaksiya yuqori va past bosimda olib borilishi natijasida portlashi mumkin. Shuning uchun bunday tajribalarda himoya ko`zoynagi taqishdan tashqari, organik shishadan yasalgan himoya ekrani ham qo`yish lozim.

14. Natriy amidi, natriy va kaliy metallarini suv ‘bilan aralashtirmaslik kerak, aks holda reaksiya shiddatli borib, portlash, yong`in va ko`ngilsiz hodisalarga sabab bo`lishi mumkin. Shuning uchun natriy solib quritilgan efir suv hammomida emas, balki havo hammomida haydaladi.

15. Moddalarning erish haroratini aniqlashda kontsentrlangan sul’fat kislota solingan asbobdan foydalaniladi. Bunda asbob ichidagi aralashma qattiq qizib ketishi natijasida ba`zan kislota sachrashi mumkin. Bunday tajribalarda himoya ko`zoynagi taqish kerak.

16. Ba`zi erituvchilar (dietilefir, tsiklogeksan va boshqalar) uzoq turish natijasida peroksid birikmaga aylanib qoladi. Shuning uchun bunday eritmalarini reaksiya uchun ishlatishdan oldin tekshirish kerak. Buning uchun 1 ml erituvchida kaliy yodidning kislotali eritmasidan 1 ml quylganda yod ajralishi tufayli eritma qo`ng`ir rangga bo`yalishi peroksid borligini ko`rsatadi. Eritma tarkibidagi peroksidni yo`qotish uchun unga o`yuvchi natriy yoki kaliy ta`sir ettiriladi.

Brom bilan ishlash

1. Brom faqat qalin devorli, silliqlangan shisha qopqoqli shisha idishlarda saqlanadi. Shisha idishlar mo`rili shkafda qumli metall yashikda saqlanishi kerak.

2. Teriga brom tegsa qiyin tuzaladigan yara hosil qiladi, shilliq pardalarga ta`sir etadi. Brom bilan bajariladigan barcha ishlarda, albatta rezina qo`lqop, himoya ko`zoynagi taqib yoki niqob kiyilib, yarmigacha berkitilgan mo`rili shkafda bajariladi.

3. Bromli shisha idishlar qum hammomida yoki chinni idishlarda tashiladi.

4. Tomchi voronkasi yordamida brom qo`shish bilan bajariladigan ishlarda oldin voronka jo`mragining germetikligini efir yordamida tekshirib ko`rish lozim. So`ngra jo`mrakka surilgan moyni artib, o`rniga fosfat kislota surtiladi. Jo`mrak favqulodda voronka korpusidan chiqib ketmasligi uchun uning turtib chiqib turgan uchiga rezina kiygiladi yoki jo`mrak bog`lab qo`yiladi. Tomchi voronkasiga bordaniga 10 ml dan kamroq brom quylidi.

Kuyganda, yonganda, zaharlanganda va boshqa ko`ngilsiz hodisalar ro`y berganda birinchi yordam ko`rsatish

1. Har bir laboratoriyyada dori qutichasi bo`lishi shart, uning qaerda joylashganligini va undan qanday foydalanishni talabalar bilishi lozim. Dori qutichasida yodning spirtdagi 3-5 % li eritmasi, soda, borat kislota, sirkal kislotaning 1 % li eritmasi, paxta, sterillangan bint, oddiy bint, leykoplastir, kaliy

permanganat eritmasi, glitserin, azelin, kuyganda surtiladigan maz, novshadil spirt, yurak dorisi, bosh va qorin og`riganda ichiladigan dorilar bo`lishi lozim.

2. Issiqlik ta`siridan kuygan joyga tezda spirt yoki kaliy permanganatning suyuq eritmasi bilan ho`llangan paxta qo`yiladi.

3. Ko`zga yoki badanning boshqa biror joyiga kislota sachrasa, o`sha joyni dastlab yaxshilab suv bilan, so`ngra natriy gidrokarbonatning 3 %li eritmasi bilan yuviladi.

4. Ishqor sachraganda esa dastlab suv bilan yaxshilab, so`ngra sirkas slotaning 1 % li eritmasi bilan artiladi va yana suv oqimida yuviladi.

5. Fenol ta`sirida kuyganda zararlangan joyni spirt bilan artish kerak.

6. Brom ta`sirida kuygan joyni darhol spirt yoki suyultirilgan ishqor eritmasi bilan yuvib, keyin yana spirt bilan artiladi. Shundan keyin kuygan joyga surtiladigan maxsus moy dori surtiladi. Brom hidi bilan zaharlanganda spirt bug`idan chuqur nafas olib, sut ichib, ochiq havoga chiqish kerak.

7. Agar suvda erimaydigan organik moddalar teriga to`kilib kuydirsa, kuygan joy shu modda eriydigan erituvchi bilan yuviladi.

8. Jabrlanuvchiga birinchi yordam ko`rsatilgandan keyin uni medpunktga olib boriladi.

9. Laboratoriyyada yong`in chiqishi bilan u erdag'i alanga manbalarining hammasi o`chiriladi, oson alangalanadigan moddalar esa laboratoriyyadan boshqa joyga olib chiqiladi. Yong`in kichik bo`lsa, uning ustiga qum sepiladi yoki junodeyal yopib o`chiriladi, yong`in o`tacha bo`lsa o`t o`chirish asboblaridan foydalilaniladi va tezda o`t o`chirish komandasiga xabar beriladi.

Alangaga suv sepilmaydi, aks holda, ko`pincha alanga keng tarqalib, yong`in kuchayadi.

Yong`inda biror kishining ust-boshi yona boshlasa, uni tezda jun odayel yoki pal'to bilan o`rab, alang o`chiriladi. Kiyimi yonayotgan kishi chopmasligi kerak, chunki chopganda alanga avj oladi.

Yonayotgan kiyimni suv sepib yoki kiyimi yonayotgan odamni erga yumalatib o`chirish mumkin.

Odamning kuygan joylari kaliy permanganat eritmasi bilan yuviladi, so`ngra kuyganda surtiladigan maz surtib medpunktga olib boriladi.

Kimyoviy idishlar

Shisha idishlarga qo'yiladigan asosiy talab ularning kimyoviy va termik barqarorligidir. Kimyoviy barqarorlik - shishaning ishqor, kislota va boshqa moddalarning eritmalarini parchalash ta`siriga qarshi tura olish xossasidir. Termik barqarorlik - idishning temperaturaning tez o'zgarishiga chidamliligidir.

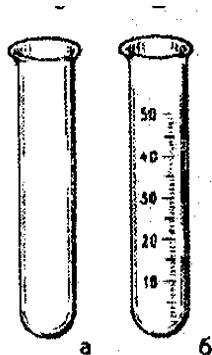
Eng yaxshi shisha pireks hisoblanadi. U kimyoviy va termik barqarorlikka ega, uning kengayish koeffitsiyenti kichik. Pireks shishasida 80% kremniy (IV) oksidi bor. Uning erish temperaturasi +620°C. Bundan yuqori temperaturalarda tajriba olib borish uchun kvars shishasidan yasalgan idishlardan foydalilaniladi. Kvars shisha tarkibida 99,95% kremniy (IV) oksid bo`lib +1650°Cda eriydi.

Laboratoriya idishlari asosan TU (termik barqaror), XU-1 va XU-2 (kimyoviy barqaror) markali shishalardan tayyorlanadi.

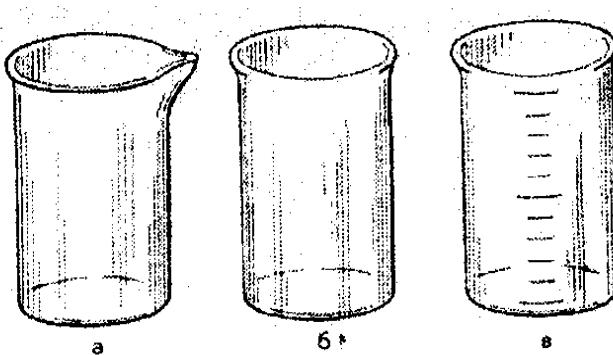
1-15 rasmlarda laboratoriya amaliyotida qo'llaniladigan shisha idishlar keltirilgan.

Oddiy va kalibrovka qilingan probirkalar (*1-rasm*) oz miqdordagi reaktivlar bilan ishlashda qo'llaniladi. Reaktivning egallagan hajmi probirkaga hajmining yarmidan ortmasligi kerak.

Laboratoriya stakanlari (*2-rasm*) turli olchamlarda chiqariladi (burunli yoki burunsiz, oddiy yoki o'lchamli belgilari bilan). Stakanlar turli laboratoriya ishlarini bajarishga mo'ljallangan.

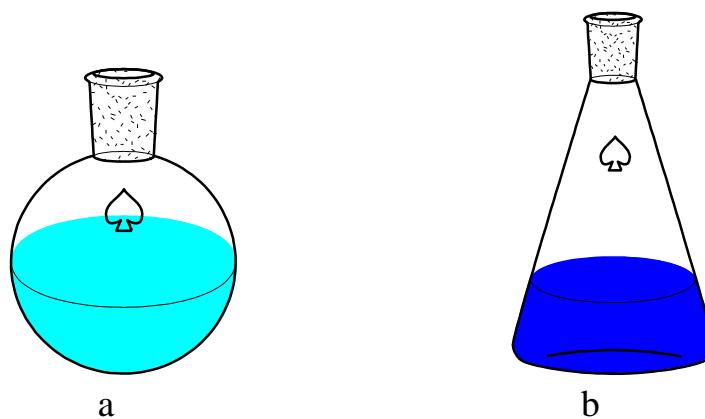


1-rasm. Probirkalar:
a - oddiy;
b - kalibrovka qilingan.



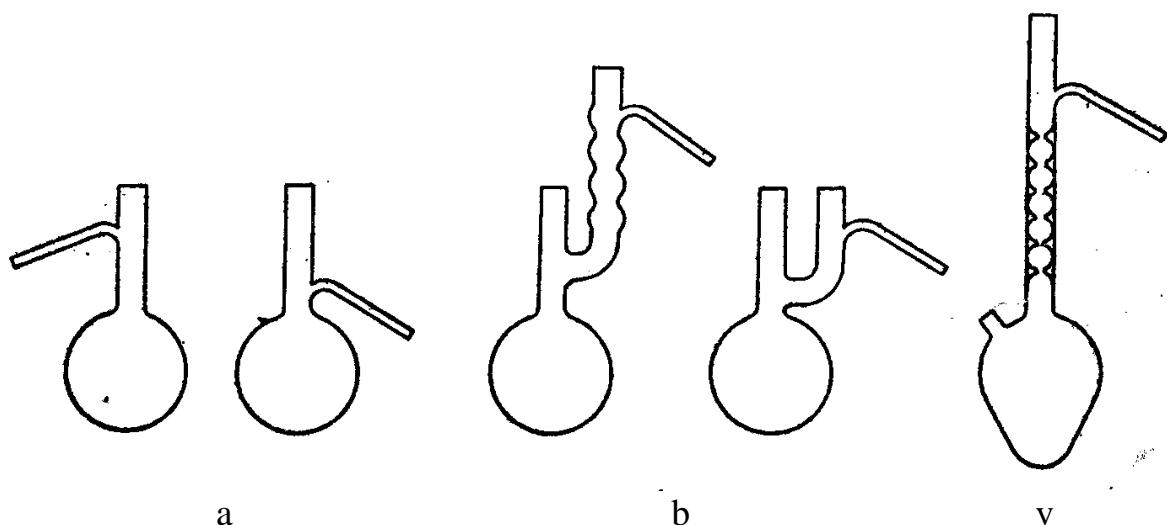
2-rasm. Kimyoviy stakanlar: a - burunchali; b - burunchasiz; v - kalibrovka qilingan.

Laboratoriya amaliyotlarida turli o'lcham va shakldagi kolbalar keng qo'llaniladi (tubi yumaloq va konussimon) (*3-rasm*).



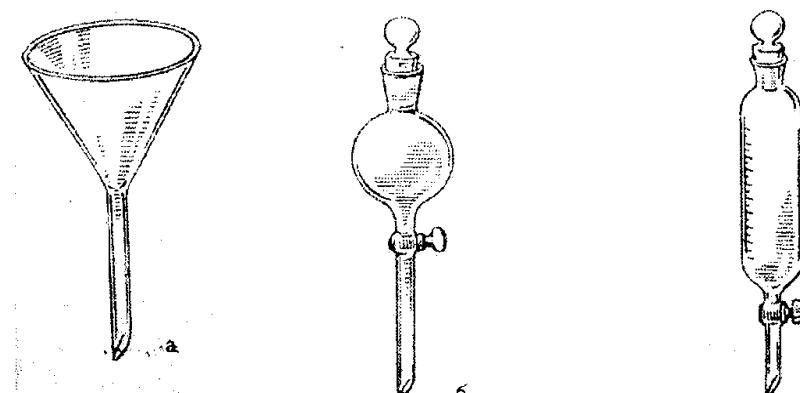
3-rasm. Kolbalar: a - tagi dumaloq; b - konussimon

Vyurs kolbasi 60-80° burchakda egilgan shisha trubkali tubi yumaloq kolba (*4-rasm*). Undan gaz olishda, atmosfera bosimida suyuqliklarni haydashda foydalilanildi. Yumaloq tubli kolbalar har xil: keng va tor bo`g`izli, uzun va kalta bo`g`izli, bir, ikki, uch va to`rt bo`g`izli bo`ladi. Nay chiqarilgan, deflegmator o`rnatilgan, nasadka o`rnatilgan, yumaloq tubli kolbalar haydashning turli hollarida ishlatiladi.



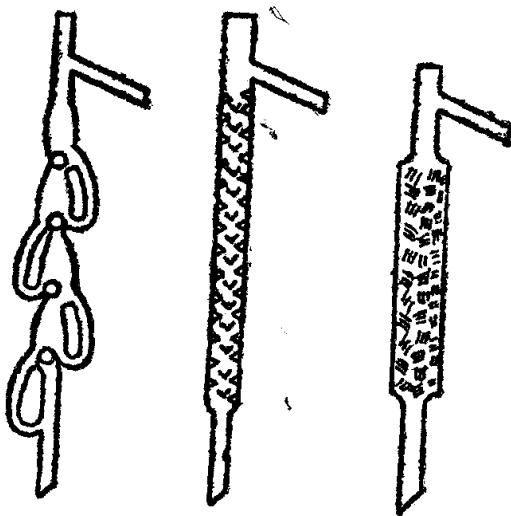
4-rasm. Haydash kolbalari: a-Vurs kolbalari; b-Klyayzen kolbalari; v-Favorskiy kolbasi.

Voronkalar (5-rasm). Kimyoviy voronkalar suyuqliklarni filtrlashda, bir idishdan ikkinchi idishga quyishda ishlatiladi. Suyuqliklarni reaksiyon aralashmaga oz-oz miqdorda qo'shish uchun uzun nayi bor har xil shakldagi tomizgich voronkalar ishlatiladi. Ajratgich voronkalar qalin shishadan tayyorlanadi. Ularning suyuqlik quyladigan naychasi tomizgich voronkaning nayiga nisbatan qisqaroq bo'ladi. Bu voronkalar aralashmaydigan suyuqliklarni bir-biridan ajratishda, moddalarni ekstraksiya qilishda ishlatiladi.



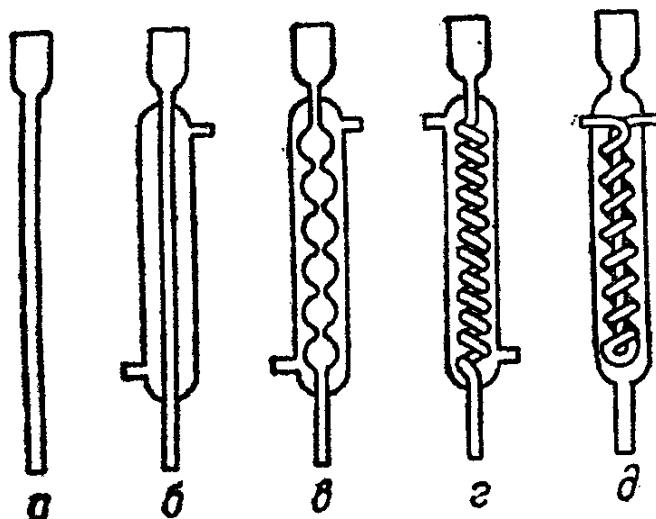
5-rasm. Voronkalar: a-kimyoviy; b-tomizgich; v-ajratkich

Deflegmatorlar (6-rasm) suyuqliklar aralashmasini haydash, yani ikki suyuqliknin bir-biridan to`la ajratish uchun ishlatiladi. Deflegmator ichidagi nay sirti har xil usullar bilan kengaytiriladi. Sirtni kengaytirish naydagisi konussimon egiklar hisobiga amalga oshiriladi. Egiklar shunday joylashganligi deflegmatorlar ichida huddi spiral joylashganligi o`hshaydi. Natijada modda bug`larining o`tish yo`li uzayadi. Deflegmatorlar sifatida shisha munchoq yoki shisha halqachalar to`ldirilgan shisha kolonkadan foydalanish mumkin.



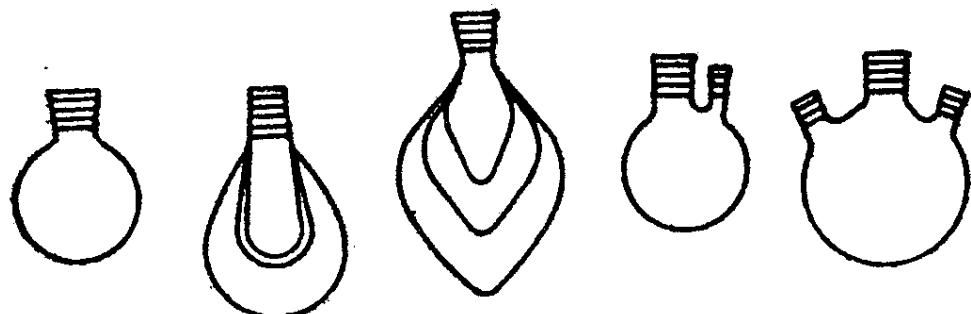
6-rasm. Deflegmatorlar: a-sharikli: b-archasimon: v-nasadkali.

Organik reaksiyalarning ko`pi qizdirilganda ko`pincha reagentlar qaynatilganda boradi. Shuning uchun aralashmadagi komponentlar bug`lanib chiqib ketmasligi uchun reaksiyon aralashma solingan idishga qaytarma sovutgich ulanadi. Laborotoriya praktikasida shisha sovutgich ishlataladi. Bug` kondensasiyalanib, reaksiyon aralashmaga qaytib tushishi uchun sovutgich idishga qaytarma qilib ulanadi. Oddiy qaytarma sovutgich havo sovutgichi bo`lib, u oddiy uzun shisha naydan yasaladi. Bunday sovutgich qaynash temperaturasi 150°C dan yuqori bo`lgan moddalar bug`ini suyuqlikka aylantirish uchun ishlataladi (7-rasm).

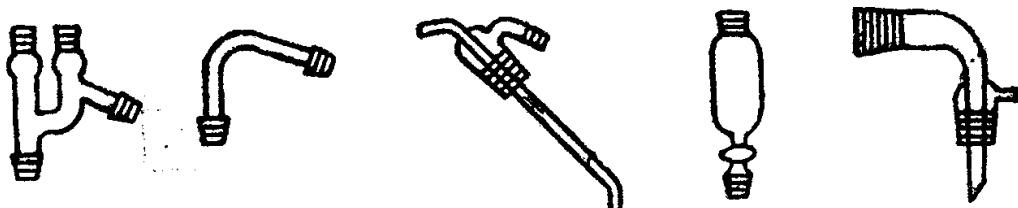


7-rasm. Sovutgichlar: a-havo sovutgichi: b-Libih sovutgichi: v-sharikli sovutgichi: g-ichki nayi spiral shakldagi sovutgichi: d-Dimrot sovutgichi

Hozirgi vaqtda laboratoriya ishlari uchun standart shlifli shisha idishlar ishlataladi. Shlif asbobni germetik berkitib turadi. Shlifli asboblarda ishlanganda olingan moddalar probkalar bilan ishlaganda olingan moddalarga nisbatan ancha toza bo`ladi. Chunki shliflar temperatura va har hil reagentlar tasiriga chidamli. Shliflar bir necha hil: yassi, konussimon va shar shaklda bo`ladi. Ko`p idishlarning shliflari konussimon shaklda tayyorlanadi (8, 9-rasm).



8-rasm. Shlifli kolba va sovutgichlar.



9-rasm. Shlifli nasadkalar, tomizgich voronkalar va shlifli alonj.

KIMYOVIY IDISHLARNI YUVISH

Tajriba uchun ishlatiladigan idishlar toza, quruq bo'lishi kerak. Uni vodoprovod suvi bilan maxsus tozalagich (ershik) yordamida yuviladi va bir necha marotaba suv bilan chayiladi. Agar idish nihoyatda iflos bo'lsa, suvgaga ozroq xlorid kislota solinadi yoki xromli aralashma (kaliy bixromat bilan konsulfat kislotasi aralashmasi) bilan chayiladi. Yuwilgan idishni qurituvchi disqqa osib qo'yiladi. Agar idishni tez quritish kerak bo'lsa uni qurituvchi shkafga qo'yiladi. O'lchagich idishlarni ishlatib bo'lgan zaxotiyoy quvib qo'yiladi. O'lchagich idishlarni qurituvchi shkafida quritib bo'lmaydi.

Kimyoviy idishlar nihoyatda toza bo'lishi kerak, bu shartni bajarmasdan turib ishslash mumkin emas. Shuning uchun idishni yuvish mukammal o'rganish va uni tozaligiga to'la ishonch hosil qilish kerak (ilovaga qarang).

Idish yuvish usulini tanlashda har bir holatda quyidagilar zarur:

1. Idishni ifloslantirgan moddalarni bilish;
2. Ifloslikni suvda (issiq va sovuq), ishqor, har hil tuzlar va kislota eritmalarida eruvchanligidan foydalanish;
3. Oksidlovchilarning xossalardan foydalanish, ma'lum sharoitda organik va noorganik ifloslanishni oksidlاب, eruvchan birikmalarga aylantirish;
4. Yuvish vositasi sifatida sirt-faol xossasiga ega har qanday moddalardan foydalanish mumkin (sovun yuvuvchi vositalar, yuvuvchi gilmoyalari va x.k.)
5. Idishni ifloslantiruvchi cho'kma barqaror bo'lsa undan tozalash uchun mexanik usullarni qo'llash mumkin.
6. Yuvish uchun arzon kimyoviy reaktivlardan foydalanish maqsadga muvofiq.

7. Idishlarni yuvishda baxtsiz xodisalar kuzatilishiga yo'l qo'ymaslik va texnika xavfsizligi qoidalariiga rioya qilish kerak. Laboratoriyaning har bir xodimi texnika xavfsizligi qoidalari bilan tanishgan bo'lishi shart.

Idish devorlaridan ifloslikni har xil usullar bilan yo'qotish mumkin; mexanik, fizik, kimyoviy, fizik-kimyoviy yoki boshqa usullar.

Idishni mexanik va fizik tozalash usullari

Suv bilan yuvish. Kimyoviy idish smola, yog'simon yoki boshqa suvda erimaydigan moddalar bilan ifloslanmagan xollarda idishni issiq suv bilan yuvish mumkin. Agar idishni devorlarida suv tomchilari qolmasa yoki suv yupqa bir tekis qatlam hosil qilsa idishni toza deb hisoblash mumkin.

Agar idish devorlarida qandaydir tuz yoki cho'kma qoldiqlari bo'lsa, idishni suv bilan namlab shyotka bilan tozalash kerak

Organik moddalarni tozalash usullari

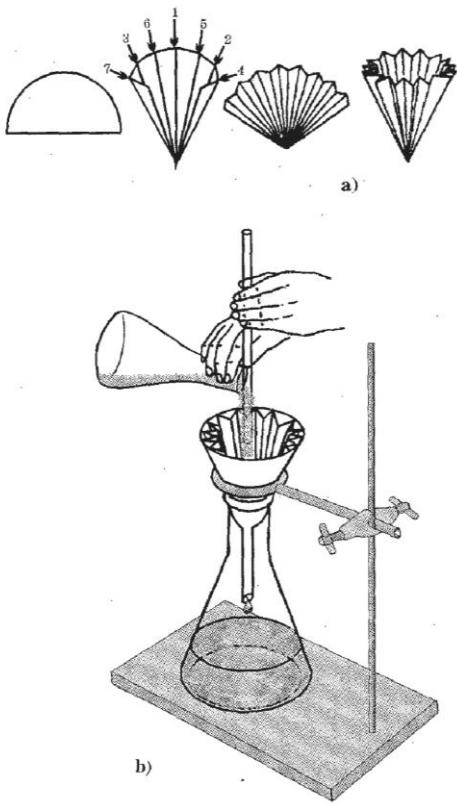
Organik sintezning eng muhim vazifalaridan biri toza holatdagi organik moddalar hosil qilish va ajratib olishdir. Reaktsiya natijasida sintez qilib olingan asosiy moddalar reaktsion aralashmada qo'shimcha moddalar bilan aralashgan holda bo`ladi va u "hom" mahsulotlar deyiladi. Bu "hom" mahsulotda qo'shimcha moddalar sifatida sintez uchun olingan dastlabki moddalarning reaktsiyaga kirishmay qolgan qismi, reaktsiyani olib borishda ishlatiladigan erituvchi va reaktsiya natijasida hosil bo`ladigan oraliq moddalar bo`lishi mumkin. Shuning uchun bunday "hom mahsulotlar" ni tozalashda tabiiy birikmalarning murakkab aralashmasidan toza moddalar ajratib olish lozim bo`ladi, bunda ularning eruvchanligiga qarab turli erituvchilarda eritish (ekstraksiya), kristallga tushirish, fil'trlash, ularning qaynash haroratiga qarab haydash va turli xromatografiya metodlaridan foydalaniladi.

Moddalarni kristallga tushirish

Qattiq moddalarni tozalashning eng muhim usullaridan biri qayta kristallga tushirish usulidir. Buning uchun tozalanishi kerak bo`lgan kristall modda biror qaynoq erituvchida to`yingan eritma hosil qilguncha eritiladi. Qaynoq to`yingan eritma burma fil'tr orqali fil'trlanadi, so`ngra sovitiladi. Buning uchun doira shakldagi fil'tr qog`ozini oldin ikkiga, keyin to`rtga buklab, keyin elpig`ichga o`xshab ochilsa, unga o`n oltita buklov hosil bo`ladi.

Qaynoq eritmalarini fil'trlashda filtrli voronka maxsus elektroplitka bilan isitiladi yoki "issiq filtrlash voronka"sidan foydalaniladi. Natijada modda tozalanib, sovigach kristallga tushadi.

Moddalarni kristallga tushirish uchun erituvchi tanlashda tozalanishi kerak bo`lgan moddaning fizikaviy va kimyoviy xossalariiga ham e`tibor berish kerak.



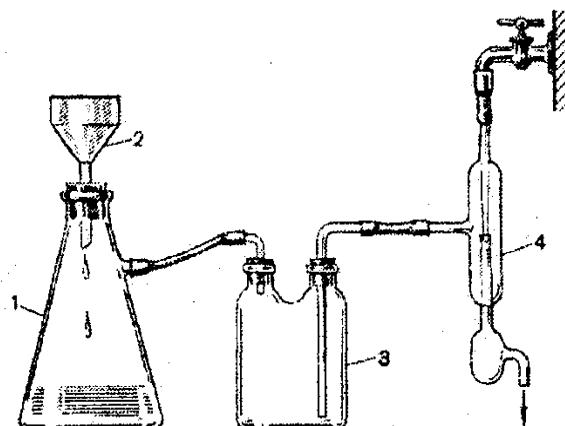
10-rasm. Oddiy filtrlash usuli

Tozalanayotgan modda (kristallga tushuvchi) tanlangan erituvchida sovuqda yomon erishi, qizdirilganda yaxshi erishi kerak. Bundan tashqari, erituvchi bilan tozalanuvchi modda o`zaro kimyoviy reaktsiyaga kirishmasligi lozim. Masalan, fenollar, karbon kislotalar, spirtlar va molekulasida gidroksil guruhi bor boshqa moddalar suvda yaxshi eriydi, uglevodorodlar esa petroleyn efir yoki benzinda yaxshi eriydi. Ammo bu qoida oddiy tuzilishga ega bo`lgan moddalar uchun tegishli bo`lib, murakkab tuzilishli moddalar uchun hamma vaqt ham to`g`ri kelavermaydi. Shunga ko`ra biror moddani qayta kristallga tushirish maqsadida ishlatiladigan erituvchi tajriba yo`li bilan topiladi. Buning uchun bir nechta probirkaga olib, ularning har biriga taxminan 0,1-0,2 g dan modda solinadi, so`ngra har bir probirkaga turli erituvchilardan 1-2 ml dan quyib, modda eriguncha qizdiriladi. Barcha probirkalar bir xil sharoitda sovitiladi, bunda qaysi probirkada ko`p kristall hosil bo`lsa, o`sha probirkaga solingan erituvchi tanlanadi. Agar moddani kristalga tushirishda individual erituvchilar yaxshi natija bermasa, u holda erituvchilar aralashmasi ishlatiladi. Qayta kristallga tushirish uchun erituvchi tanlangandan so`ng shu moddadan kerakli miqdorini tarozida tortib olib, qaytarma sovitgichga ulangan yumaloq tubli kolbaga solinadi va tanlangan erituvchidan ozroq miqdor quyiladi, aralashma suv hammomida qaynatiladi va qaytarma sovitgich orqali erituvchidan shunday miqdorda quyish kerakki, eritma qaynaganda moddaning hammasi erib ketishi kerak. Hosil bo`lgan aralashma yana 10-15 minut davomida qaynatiladi. Qattiq holatdagi rangli ko`p moddalarga qo`shimcha moddalar aralashgan bo`ladi, bu qo`shimcha moddalar qayta kristallanib toza kristall modda hosil bo`lishiga xalal beradi. Shuning uchun bunday moddalarni qayta kristallga tushirishda ular rangli eritmani rangsizlantirishi uchun eritmaga oz

miqdorda tozalanishi kerak bo`lgan modda massasining 1-2% gacha faollashtirilgan ko`mir qo`shiladi. Ko`mir qo`sishidan oldin eritma bir oz sovitiladi, chunki eritmaga faollashtirilgan ko`mir qo`shilganda undan ko`p havo chiqishi natijasida eritma shiddatli qaynab, toshib ketishi mumkin. So`ngra aralashma 5-10 minut davomida qaytarma sovitgich yordamida qaynatiladi. Qaynatilganda ham erimay qolgan mexanik aralashmalar, hamda ko`mir qaynoq holda fil`trlanadi va fil`trat sovutiladi.

Ba`zi moddalarning kristallanishi yoki kristallanish markazining hosil bo`lishi juda qiyin boradi. Bunday hollarda moddalarning kristallanishini tezlatish maqsadida idish devorini shisha tayoqcha bilan ishqalash yoki kristallga tushayotgan moddaning kristalidan ozroq qo`sish kerak. Odatda, ko`p moddalarning to`liq kristallanishi bir necha soat davom etadi.

Kristallga tushgan moddalar vakumm ostida Byuxner voronkasida fil`trlanib qo`r eritmadan (ko`pincha kimyo laboratoriyalarda vakuum yoki kamaytirilgan bosim hosil qiluvchi suv nasoslaridan foydalaniladi) ajratiladi (11-rasm).



11-rasm. Vakumda filtrlash: 1-Bunzen kolbasi, 2- Byuxner voronkasi, 3- himoya idishi, 4-suvli vaakum-nasos

So`ngra ajratilgan kristallar sovuq erituvchi bilan yuviladi va quritiladi. Hosil qilangan kristallarni yanada tozalash maqsadida qayta kristallantiriladi. Qayta kristallantirilgan moddaning tozaligi suyuqlanish harorati, solishtirma og`irligi va boshqa fizikaviy konstantalarini o`lchash yo`li bilan aniqlanadi

Oz miqdor kristall moddalarni ajratishda probirkasimon so`rg`ichlar ishlataladi

Laboratoriya ishi № 1

Benzoy kislotani suvdagi eritmasidan qayta kristallahash. Benzoy kislota sovuq suvda yomon, issiq suvda yaxshi eriydi. SHuning uchun benzoy kislotani tozalashda eng yaxshi va qulay erituvchi suvdir. 100 ml sig`imli stakan yoki kolbaga 1 g texnik benzoy kislota, 40 ml suv solinadi va kislota erigunicha suv hammomida qizdiriladi. Hosil bo`lgan rangli eritma bir oz sovitilib ($40-50^{\circ}\text{C}$ gacha), 0,05-0,1 g kukun holidagi aktivlangan ko`mir solinadi va aralashma 5-10 minut davomida qaynatiladi. Qaynoq eritma tezda burma filtr orqali filtrlanadi.

Filtrat muz solingan suvda sovitilib, idish devorlari shisha tayoqcha bilan ishqalaganda benzoy kislotaning rangsiz kristallari ajrala boshlaydi. Kristallga tushgan benzoy kislota kristallari Byuxner voronkasi yordamida ajratilib, sovuq suv bilan yuviladi va ajratib olingen kristallar fil'tr qog'oz orasiga olib siqiladi, so`ngra kichkina idishchaga (byuks) solinib, quritish shkafida quritiladi. Kristall qurigach, uning suyuqlanish temperaturasi aniqlanadi. Agar benzoy kislota juda toza bo`lmasa (suyuqlanish temperaturasi adabiyotda ko`rsatilganidan kam bo`lsa) suvda yana bir marta qayta kristallantiriladi.

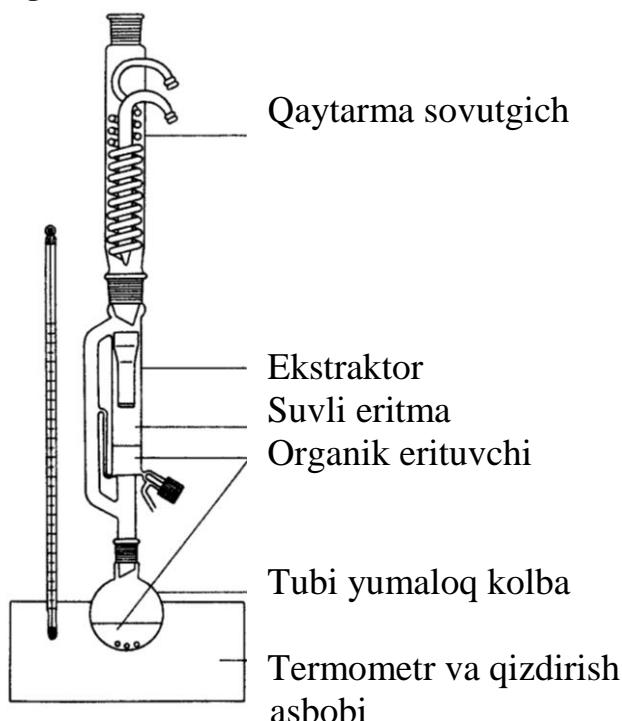
Toza benzoy kislotaning suyuqlanish temperaturasi 121-122°C

Moddalarni ekstraksiyalash

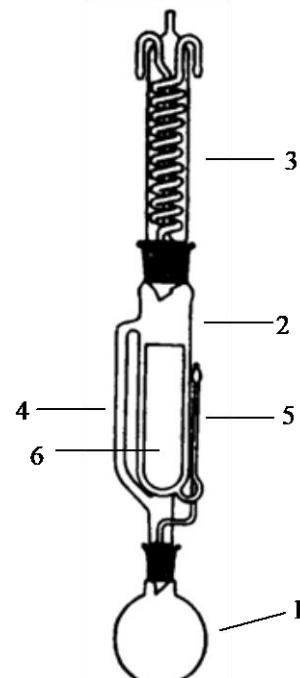
Organik moddalarni tozalashda va ularni murakkab aralashmalardan ajratib olishda ekstraksiyalash usuli keng qo`llaniladi. ekstraksiya tozalanishi kerak bo`lgan moddaning o`zaro aralashmaydigan turli erituvchilarda har xil erishiga asoslangan. Suvda erigan organik moddalarni suv bilan aralashmaydigan erituvchilar yordamida ekstraksiyalash (ajratib olish) organik kimyo laboratoriyasida eng ko`p qo`llaniladigan usullardan biridir. Moddalarni suvli eritmasidan ekstraksiya qilishda, assosan, dietil efir, petroleyn efir, benzin, benzol, metilen xlorid, dixloretan, xloroform kabi erituvchilar ishlatiladi. Biror suvli reaktsion aralashmadan yoki o`simliklardan ajratib olingen murakkab aralashmadan ma`lum bir moddani tozalash maqsadida ekstraksiya qilishda har xil voronkalardan foydalaniladi (5-rasm). Ekstraksiya boshlashdan oldin voronkaning jo`mragiga vazelin surtilib, jo`mrakning germetikligi tekshiriladi. Shundan keyin voronkaga ajratilishi kerak bo`lgan moddaning suvli eritmasi va suv bilan aralashmaydigan erituvchi, masalan, dietil efir quyiladi. Dietil efir yoki tez o`t oluvchi moddalar bilan ishlashda gaz gorelkalari o`chirilgan bo`lishi shart. Voronkaga quyilgan suyuqlik ajratgich voronka hajmining 2/3 qismidan oshib ketmasligi kerak. So`ngra voronkaning og`zi qopqog`i bilan yopiladi va chap qo`l bilan voronka jo`mragini, o`ng qo`l bilan voronka qopqog`ini ushlagan holda sekin-asta chayqatiladi. Erituvchining chayqalishi natijasida voronka ichida hosil bo`lgan bosim voronkaning jo`mragini yuqoriga qaratgan holda ochib chiqarib yuboriladi, so`ngra aralashma yana chayqatiladi va yana jo`mrakni ochib havo chiqarib yuboriladi. Chayqatish shu yo`sinda 2-3 marta takrorlanadi. Buning natijasida suvda erigan organik modda efir qatlamiga o`tadi. Chayqatib bo`lingandan so`ng ajratgich voronka shtativga o`rnatalib, suyuqlik tindiriladi, bunda suyuqlik ikki qavatga ajraladi. So`ngra voronkaning qopqog`ini olib, pastki suvli qavat voronka jo`mragi orqali efir qavatidan ajratiladi. efir qavat esa voronkaning yuqori og`zi orqali boshqa idishga quyib olinadi. Moddani to`liq ekstraksiyalash uchun suvli qavat yana bir necha marta efirning yangi ulushi bilan ishlanadi. Ko`p hollarda suvli eritmadan moddani to`liq ekstraksiyalash uchun eritma anorganik tuzlar, masalan NaCl, NH₄Cl bilan to`yintiriladi. Buning natijasida organik moddalarning suvda eruvchanligi kamayib, ular organik erituvchilarga yaxshi o`tadi. efirli ekstraktlar birlashtiriladi va ma`lum quritgichlar yordamida quritiladi. Quritilgan ekstrakt fil'trlanadi va erituvchi suv hammomida

haydash olinadi. So`ngra haydash kolbasida qolgan modda ma`lum temperaturada haydash yoki kristallga tushirish va boshqa usullar bilan tozalanadi.

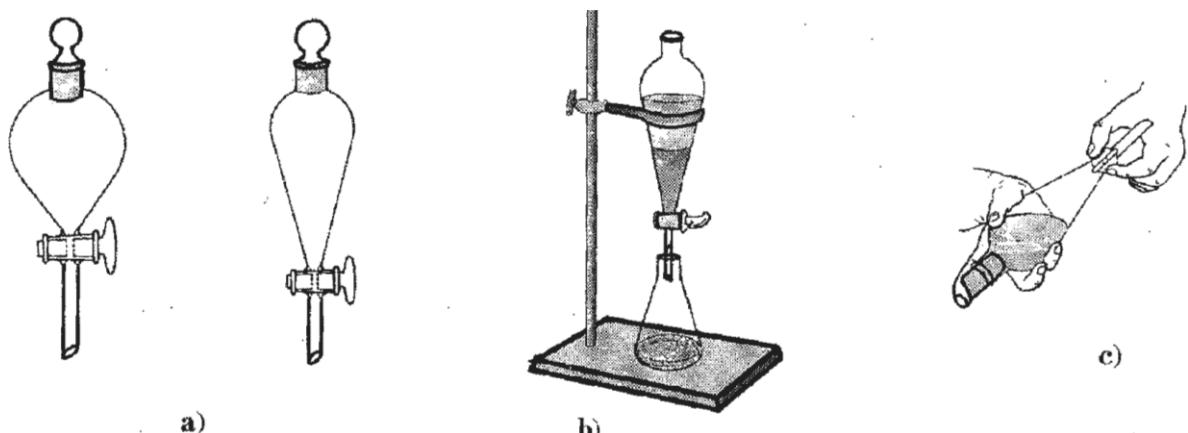
Ekstraktsiya qilinishi kerak bo`lgan modda organik erituvchiga nisbatan suvda yaxshi eriydigan bo`lsa, bunday moddalarni ajratgich voronkada ekstraktsiyalash yaxshi natija bermaydi. Bunday hollarda eritma to`xtovsiz ekstraktsiya qiluvchi maxsus asboblarda ekstraktsiya qilinadi. 12-rasmida eritmani to`xtovsiz ekstraktsiyalash asbobi ko`rsatilgan. Yumaloq tubli kolbaga solingan erituvchi qaynagunicha suv hammomida qizdiriladi. erituvchining bug`i teskari sovitgichda kondensatlanib, ekstraktorga o`rnatilgan voronkaga oqib tushadi. ekstraktsiyalanuvchi eritmaning solishtirma og`irligi erituvchining solishtirma og`irligidan katta bo`lgani uchun voronkadan tushgan erituvchi eritma orqali o`tib, moddani ekstraktsiyalanadi va eritmaning yuqori qismiga ko`tarilib yana kolbaga qaytib tushadi. Laboratoriyada qattiq moddalarni yoki o`simliklarni ekstraktsiya qilish uchun ekstraktorlardan, masalan, Sokslet apparatidan foydalilanadi (13-rasm). Apparat asosan yumaloq tubli kolba (1), ekstraktor (2) va teskari sovitgich (3) dan iborat. ekstraktsiya qilinuvchi o`simlik yoki maydalangan qattiq modda fil`tr qog`ozdan yasalgan gil`za (6) ga solinib, ekstraktorga joylashtiriladi. Kolbaga etarli darajada erituvchi quyilib, sovitgichga ulanadi. So`ngra kolba suv xammomida qizdiriladi. erituvchining bug`lari nay (4) orqali yuqoriga ko`tarilib, teskari sovitgichda kondensatlanadi va ekstraktorga joylashtirilgan moddaga tushib ma`lum balandlikkacha ko`tariladi, so`ngra o`zida erigan modda bilan birga sifon naycha (5) orqali yana kolbaga quyiladi. Kolbadagi erituvchi doimo qaynab turadi va shu tariqa ekstraktsiya to`xtovsiz davom etadi. ekstraktsiya tugagandan so`ng kolba sovitiladi va qaytarma sovitgichdan ajratilib, erituvchi haydaladi. Kolbada qolgan modda ma`lum usullar bilan analiz qilinadi.



12-rasm . Suvdan og`ir bo`lgan organik erituvchilar bilan to`xtovsiz ekstraktsiya qilish



13-rasm. Sokslet ekstraktori



14-rasm. Anilinni suvli aralashmasini ekstraktsiya qilish

Gidroxinonning suvhagi tuyingan eritmasidan efir bilan ekstraksiyalash. 5 g texnik gidroxinon 50 ml distillangan suvda eritilib, to`yingan eritma hosil qilinadi. eritma ajratgich voronkaga (0,25 l) quyiladi va uning ustiga 50 ml dietilefir qo`shiladi. Voronkaning qopqog`ini yopib, sekin-asta chayqatiladi va vaqt-vaqt bilan voronka ichida hosil bo`lgan bosim voronkaning jo`mragi orqali chiqarib yuboriladi. So`ngra voronka shtativga o`rnatilib, bir oz tindiriladi. Pastki suvli qavat voronka jo`mragi orqali biror idishga olinadi. efirli qavat esa voronkaning og`zidan boshqa kolbaga quyiladi. eritma shu tarzda yana 3 marta toza efir bilan ekstraktsiya qilinib, efirli eritma suvsiz natriy sul`fatda quritiladi va fil`trlanib, efir suv hammomida haydaladi. Kolbada gidroxinonning rangsiz kristallari qoladi. Hosil bo`lgan kristallni suvda qayta kristallah mumkin. Toza gidroxinonning suyuqlanish temperaturasi 170°C.

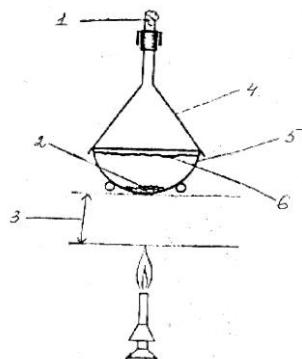
Sublimatsiya

Qattiq moddaning qizdirilganda suyuqlanmay gaz holatiga o`tib, yana kondensatlanib kristallanish jarayoni sublimatsiya deyiladi. Organik moddalarni tozalashning bu usuli kristallantirish yo`li bilan tozalash qiyin bo`lgan moddalarni tozalashda qo`l keladi. Ko`pgina organik moddalar: xinonlar va ko`p halqali aromatik birikmalar sublimatsiyalanib tozalanadi. Oson sublimatsiyalanuvchi bunday moddalarni uchishi qiyin murakkab aralashmalardan tozalashda uzoq davom etadigan kristallantirish o`rniga bir marta sublimatsiya qilgan ma`qul.

Moddani sublimatsiya usuli bilan tozalash uchun chinni kosachaga ozroq biror modda solinib, kosacha teshikli fil`tr qog`oz bilan berkitiladi va ustiga voronka to`ntariladi (14-rasm). Chinni kosacha gaz alangasida qizdiriladi. Kosachadagi modda bo`r holida fil`tr qog`oz teshikchalari orqali o`tib, voronkaning yuqori sovuq qismida kristallana boshlaydi. Agar modda odatdagি bosimda qiyin uchsa, sublimatlanishni tezlatish maqsadida vakuumda olib boriladi. Moddani vakuumda sublimatlash uchun ishlataladigan mikroasbob 15-rasmida tasvirlangan. Sublimatsiya protsessining kristallantirish usulidan afzalligi

shundaki, bu usul bilan oz miqdordagi moddani ham juda toza holatda ajratib olish mumkin.

Naftalinni sublimatsiya usuli bilan tozalash. Chinni kosachaga 1 g texnik naftalin solinib, uning ustiga teshikli fil'tr qog'oz joylashtiriladi. Fil'tr qog'ozni uchi paxta bilan berkitilgan voronka bilan yopib, kosacha qum hammomida sekin qizdiriladi. Qizdirish natijasida naftalin sublimatlanib, voronkaning yuqori sovuq qismida kristallar holida kondensatlanadi. Sublimatlash jarayoni tugagandan so`ng kosacha sovutiladi va voronkaning ichki sirtidagi naftalin kristallari skalpel yordamida kichkina idishga solinadi. So`ngra moddaning suyuqlanish temperaturasi aniqlanadi. Toza naftalinning suyuqlanish temperaturasi 80°C.



15-rasm. Qattiq moddalarni sublimatlash qurilmasi

1- paxta tiqin, 2-sublimatlanadigan modda, 3-alanganing yuqori qismidan kosaning tubigacha bo'lgan masofa, 4- konus voronka, 5- chinni kosacha, 6- filtr qog'oz, uning diametri kosacha diametridan bir necha millimetrga kattadir.

Aralashmalarni haydash usuli bilan ajratish

Organik moddalarni tozalashda yoki aralashmalardan biror komponentni ajratib olishda kimyo laboratoriylarida va sanoatda haydash usulidan keng foydalilaniladi. Haydash ikki turga - oddiy va fraktsiyalab haydashga bo`linadi. Organik moddalarni haydash sharoitiga ko`ra atmosfera bosimida, vakuumda va suv bug`i yordamida haydash mumkin.

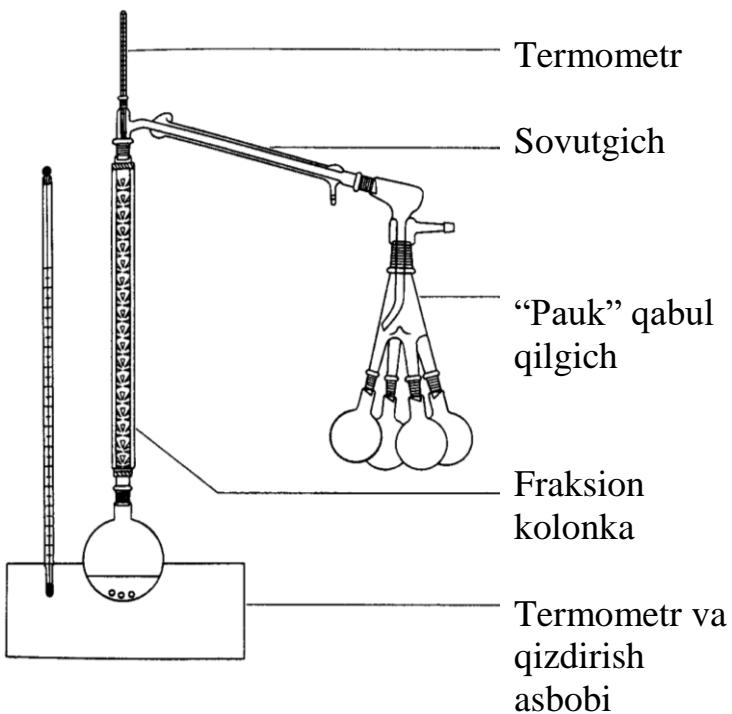
Atmosfera bosimida haydash. Agar biror suyuqlik o`zining qaynash temperaturasida parchalanmasa, atmosfera bosimida oddiy haydash usulidan foydalilaniladi. Oddiy sharoitda haydash moslamasi 16-rasmda ko`rsatilgan. Haydash kolbasi sifatida oddiy Vyurts kolbasidan (1) foydalilaniladi. Kolbaning og`zi termometr o`rnatilgan probka bilan berkitiladi, bunda termometrning simobli qismi kolbadan chiqarilgan naycha og`zidan 0,5 sm pastroqda o`rnatilishi hamda kolbaga haydash uchun solingan suyuqlikning miqdori kolba hajmining 2/3 qismigacha bo`lishi kerak. Suyuqlik bir tekis qaynashi uchun haydash kolbasiga bir uchi kavsharlangan shisha kapillyar yoki g`ovak qaynatgich (g`isht va chinni bo`lakchalari) solinadi. Termometr bilan jihozlangan haydash kolbasi shtativga o`rnatiladi va probka yordamida Libix sovitgichi (2) bilan tutashtiriladi. Bunda kolbaning naychasi sovitgich ichiga 4-5 sm kirib turishi kerak. Sovitgichda kondensatlangan suyuqlik alonj (3) orqali ma`lum idishga yig`iladi. Suyuqlik

normal haydalishi uchun uning tezligi kuzatib turiladi, ya`ni har bir sekundda sovitgichdan yig`gich idishga (4) 1-2 tomchi distillat tomishi kerak.

Qaynash temperaturasi 130°C dan yuqori bo`lgan suyuqliklarni haydashda ichki diametri 12-16 mm li shisha naychalar (havo sovitgichlari) ishlatiladi. Yuqori temperaturada, ya`ni $200-300^{\circ}\text{C}$ oralig`ida qaynaydigan suyuqliklar yoki yuqori temperaturada oson kristallanadigan moddalar sovitgichsiz naychasi yo`g`onroq Vyurts kolbasining o`zida haydalaveradi. Haydash vaqtida Vyurts kolbasining naychasida qotib qolgan kristallarni qizdirish bilan eritib, idishga yig`ish mumkin.

Fraksiyalarga bo`lib haydash. Suyuq aralashmalarni turli temperaturada haydash yo`li bilan alohida idishlarga yig`ish usuli fraksiyalarga bo`lib haydash deyiladi. Suyuqlanish temperaturasi bir-biriga yaqin suyuqliklar aralashmasini ayrim fraksiyalarga bo`lib haydash yo`li bilan tarkibiy qismlarga ajratish mumkin. Buning uchun kimyo laboratoriylarida deflegmatorlardan, sanoatda rektifikatsion kolonkalardan foydalaniladi.

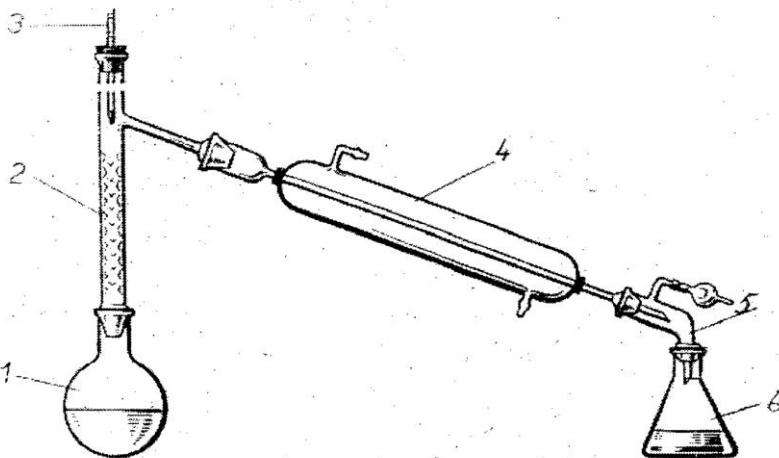
Suyuqliklar aralashmasini fraksiyalarga bo`lib haydashda termometr bilan jihozlangan deflegmator probka vositasida haydash kolbasiga o`rnatilib, uning yuqori qismidan chiqarilgan naycha sovitgichga ulanadi (17-rasm). So`ngra suyuqlik aralashmasi qaynatiladi, bunda suyuqlik bug`i deflegmator naychasidayoq qisman kondensatlanadi. Bug` deflegmatorning keng qismiga o`tganda anchagina issiqligini yo`qotib, bug`ning bir qismi suyuqlikka aylanadi. Lekin bu suyuqlik tezda kolbaga qaytib tushmaydi, chunki naylar orasiga shisha sharcha qo`yilgan bo`lib, shu sharcha bug` bosimi ta`siridan ko`tarilganda bug` nayga o`tadi, lekin suyuqlik o`ta olmaydi. Shuning uchun deflegmatorning keng qismida hamma vaqt ozroq miqdor suyuqlik bo`lib, u qaynab turadi. Lekin naydagি suyuqlikning qaynash temperaturasi kolbadagi suyuqlikning qaynash temperaturasidan past bo`ladi. Deflegmatorda suyuqlik yuqoriga ko`tarilgan sari, uning keng naychalaridagi suyuqliklarning qaynash temperaturasi pasayib boradi. Demak, deflegmatorning har qaysi keng naychasini alohida suyuqlik haydalayotgan kolba deb qarash mumkin. Shu sababli deflegmatorning keng naylari qancha ko`p bo`lsa, sovitgichga boradigan bug` tarkibida qaynash temperaturasi yuqori bo`lgan suyuqlik shuncha kam va suyuqliklar aralashmasini tarkibiy qismlarga ajratish oson bo`ladi.



16-rasm. Normal bosimda Vigre kolonkasi yordamida fraksion haydash.

Benzol va toluol aralashmasini fraktsiyalarga bo`lib haydash usuli bilan ajratish. Buning uchun 17-rasmda ko`rsatilganidek asbob yig`iladi, so`ngra 50 ml benzol ($t_{qayn.}=80,2^{\circ}\text{C}$) va 50 ml toluol ($t_{qayn.}=110,6^{\circ}\text{C}$) olib, kolbaga solinadi. Aralashma bir tekis qaynashi uchun kolbaga chinni bo`lakchalaridan bir nechta tashlanadi va kolba qizdirila boshlanadi. Haydash boshlangandan so`ng kolba ichidagi suyuqlik minutiga 30-40 tomchidan yig`iladigan qilib, bir me`yorda qizdirilishi kerak. Haydash jarayonida uchta idish olib, ulardan biriga $80-90^{\circ}\text{C}$ da haydaladigan, ikkinchisiga $90-100^{\circ}\text{C}$ da va uchinchisiga $100-110^{\circ}\text{C}$ da haydaladigan fraktsiyalar yig`iladi.

I fraksiya asosan benzoldan, II fraktsiya benzol va toluol aralashmasidan, III fraksiya esa toluoldan iborat bo`ladi. Ajratib olingan bu ayrim-ayrim fraktsiyalar yana qaytadan haydaladi. Quruq toza kolbaga I fraksiya quyiladi va yuqorida ko`rsatilgan temperaturalar intervalida, ya`ni $80-90^{\circ}\text{C}$ da haydab, I idishga yig`iladi, so`ngra kolba bir oz sovitilib deflegmator orqali haydash kolbasiga II fraktsiya quyiladi va yana qizdirib hayday boshlanadi. I idishga 90°C gacha bo`lgan distillyat yig`iladi, $90-100^{\circ}\text{C}$ gacha bo`lgan distillyat esa II idishga yig`iladi. Haydalayotgan aralashmaning temperaturasi 100°C dan oshishi bilan bir oz sovitilib, kolbaga III fraktsiya quyiladi va haydash yana qaytadan boshlanadi. I idishga $80-90^{\circ}\text{C}$ gacha haydaladigan fraktsiya, II idishga 100°C gacha, III idishga esa 110°C gacha haydaladigan fraktsiyalar yig`iladi. Ikkinci marta haydalgandan so`ng har bir idishdagi fraktsiyalarning miqdori aniqlanadi va lozim topilsa, I va III idishdagi fraktsiyalar yana qayta haydalib toza benzol va toluol fraktsiyalarini ajratib olish mumkin.



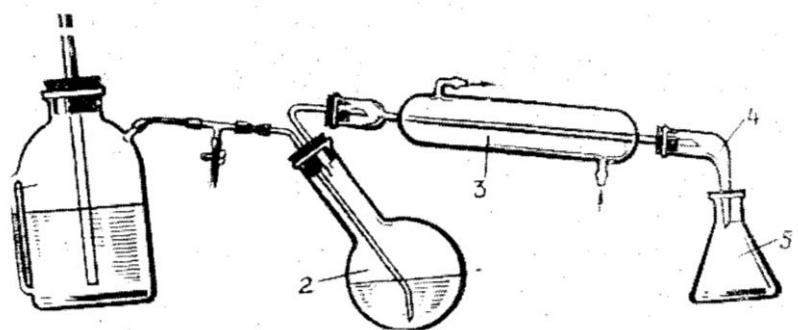
17-rasm. Suyuqliklarni fraksiyalarga bo'lib haydash qurilmasi

1- haydash kolbasi, 2- deflegmator, 3- termometr, 4- sovitgich, 5-allonj, 6- yig`gich kolba

Suv bug`i bilan haydash. Suv bug`i bilan haydash organik moddalarni tozalash va murakkab aralashmalarni ayrim komponentlarga ajratishda keng qo`llaniladigan usullardan biridir. Bu usul faqat moddalarni tozalashning laboratoriya usuli bo`lmasdan, balki texnikada ham keng ko`lamda qo`llaniladi. Suvda kam eriydigan yoki aralashmaydigan, suv bilan reaktsiyaga kirishmaydigan hamda qaynash temperaturasigacha qizdirilganda parchalana boshlaydigan moddalar suv bug`i bilan haydaladi.

Suv bug`i bilan haydashda kolbadagi suv qaynatilib, suv bug`i aralashma solingan yumaloq tubli haydash kolbasiga naycha orqali yuboriladi. Haydash vaqtida haydash kolbasini qizdirib turiladi, aks holda suv bug`larining kondensatlanishi hisobiga haydash kolbasidagi suyuqlikning hajmi ortib ketishi mumkin. Suv bug`i haydash kolbasidagi aralashma orqali o`tib, kerakli moddalarni bug` holida o`zi bilan birga olib ketadi va bug`lar sovitgichda kondensatlanib, yig`gich idishga yig`iladi. Haydash sovitgichdan faqat toza suv tomchilari ajralib chiqa boshlaguncha davom ettiriladi.

Anilinni suv bug`i bilan haydash. Haydash kolbasiga 30 ml texnik anilin va 70 ml suv solinib, suv bug`i bilan haydash asbobi yig`iladi (18- rasm). So`ngra suv bug`i hosil qiluvchi kolbadagi suv qaynatiladi va hosil bo`lgan bug` nay orqali xaydash kolbasidagi aralashmadan o`tib, bu suv bug`i bilan birga anilin haydaladi. Yig`gich idishda suv bilan anilin emul`siyasi yig`iladi va asta-sekin anilin qatlami ajrala boshlaydi. Sovitgichdan tiniq suv tomchilari ajrala boshlaguncha haydash davom ettiriladi. Anilinni to`liq ajratib olish uchun haydab olingan aralashma osh tuzi bilan to`yintiriladi va bu eritmadan anilin etil efiri bilan 3 marta (50 ml dan) ekstraktsiya qilinadi. efirli ekstrakt o`yuvchi kaliy bilan quritilib fil`trlanadi, suv hammomida efir haydab olinadi, so`ngra havo sovitgichi orqali anilin haydaladi. Toza anilinning qaynash temperaturasi 184,5°C.



18-rasm. Suv bug`i bilan haydash qurilmasi

1-bug` hosil qiluvchi kolba, 2- haydash kolbasi, 3- sovutgich, 4-allonj, 5-yig` gich kolba

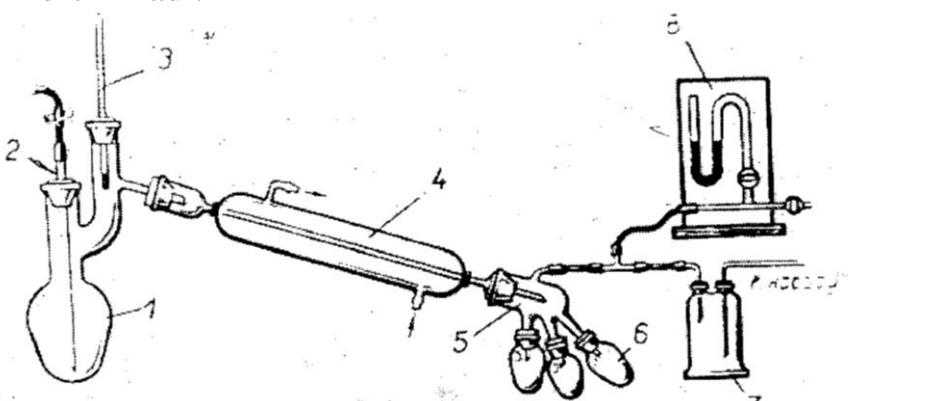
| | |
|-------------------------------------|---|
| | |
| 19-rasm. Bug` hosil qiladigan idish | 20-rasm. Kam miqdordagi moddalarni suv bug`i bilan haydash asbobi |

Vakuum ostida haydash. Organik moddalarning ko`pi qizdirilganda o`z qaynash temperaturasiga etmasdanoq parchalanadi. SHuning uchun bunday moddalar vakuum ostida haydar tozalanadi. Ma`lumki, moddalarning qaynash temperaturasi atmosfera bosimiga bog`liq. Kamaytirilgan bosimda yoki vakuumda moddalar oddiy sharoitga qaraganda ancha past temperaturada qaynaydi. Atmosfera bosimi ikki marta kamaytirilganda moddaning qaynash temperaturasi taxminan 15°C ga kamayadi. Masalan, agar modda normal atmosfera bosimida (760 mm simob ustuni) 180°C da qaynasa, 380 mm simob ustunida 165°C da, 190 mm simob ustunida taxminan 150 °C da kaynaydi.

Moddani vakuumda haydash uchun ishlataladigan asbob 19-rasmda ko`rsatilgan. Vakuum ko`pincha suv nasoslari (10-25 mm. simob ustunigacha) va maxsus moy nasoslari (1-2 mm simob ustunigacha) yordamida hosil qilinadi. Moy nasoslari bilan ishlaganda uni organik erituvchi bug`laridan, suv va kislotalar ta`siridan saqlash kerak, chunki bu erituvchilar nasos moyini ifloslantirib, uni suyultirib yuboradi. Vakuumda haydash uchun yumaloq tubli maxsus Klyayzen kolbasi yoki turli xil deflegmatorli kolbalar ishlataladi. Suyuqliklarning bir tekis qaynashi uchun ingichka shisha naycha - kapillyar kolbaning tubiga tegmaydigan qilib tushiriladi. Bu naycha kapillyardan bir tekis havo pufakchalari o`tib turishi uchun naychaning yuqori qismi rezinaga ulanib, uning orasidan ingichka sim

o`tkaziladi. Shisha kapillyardan xamma vaqt bir tekis havo pufakchalar o`tib turishi rezina naychaga o`rnatilgan vintli qisqich yordamida sozlanadi. Moddalar vakuumda haydalganda yig`gich idish sifatida faqat yumaloq tubli kolbalar, agarda fraktsiyalarga bo`lib haydash kerak bo`lsa, maxsus pauklar ishlatiladi.

Moddani vakuumda haydashdan oldin asbobning germetikligi tek-shirilib, so`ng asbobda kerakli vakuum hosil qilinadi va haydashga kirishiladi. Vakuumda haydash vaqtida ehtiyot choralariga rioya qilish (albatta, himoya ko`zoynagi taqish) kerak. Haydash tugagach, dastlab Klyayzen kolbasi sovishi uchun qizdirish to`xtatiladi va manometrning jo`mrugi yopilib, kapillyar naychaga o`rnatilgan vintli qisqich ochiladi. So`ngra manometrning jo`mrugi sekin ochiladi va vakuum nasos motori o`chiriladi.



21-rasm. Vaakumda haydash qurulmasi.

1- haydash kolbasi, 2- kapilyar, 3- termometr, 4- Sovutgich, 5-allonj,
6-yig`gich kolba 7-saqlagich, 8-monometr.

XROMATOGAFIYA

Organik moddalarni tozalash va analiz qilishning xromatografiya metodlari

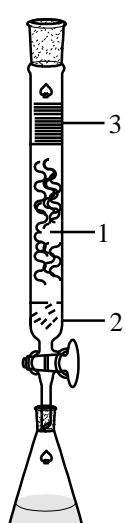
Xromatografiya metodini 1903–yilda mashhur rus olimi M.S. Svet kashf etgan.

Xromatografik analiz – aralashma moddalarni tozalash va ajratishning fizik-kimyoviy usuli bo`lib, u aralashmalarning adsorbent (qo`zg`almas faza) yuzasida yutilishi va erituvchida (qo`zg`aluvchi faza) turlicha surilishiga asoslangan.

Xromato-grafik analiz, asosan, uch turga – ion almashinish, adsorbsion va taqsimlash xromatografiyalariga bo`linadi.

Adsorbsion xromatografiya. Bu usul bilan moddalarni aralashmalardan ajratish va tozalash, ularning adsorbent yuzasida adsorbsiyalanish va erituvchi bilan desorbsiyalanish jarayonlari turlicha bo`lishiga asoslangan.

Adsorbsion xromatografiya maxsus xromatografik kolonkalarda olib boriladi. Xromatografik kolonka sifatida (tozalanishi lozim bo`lgan moddaning miqdoriga qarab) turli o`lchamdagи shisha naylar ishlatiladi! Kolonkaning tubiga ozroq paxta joylashtirilib, vertikal holatda shtativga o`rnatiladi. So`ngra xromatografik kolon-kaning 2/3 yoki 3/4 qismi bir xil



19-rasm.

Xromatografik kolonka:

1-adsorbent

2-paxta

3-erituvchi

o'lchamdag'i ma'lum adsorbent bilan to'ldiriladi. Xromatografiyada adsorbent sifatida, asosan, alyuminiy oksid, silikagel, gilmoya kukuni, selluloza, poliamid va boshqalar ishlataladi. Moddalarni xromato-grafik kolonkalarda ajratishda ko'pincha maxsus "Xromato-grafiya uchun" deb belgilangan turli markadagi alyuminiy oksid va silikagellardan foydalaniladi. Bu adsorbentlarni ishlatalishdan oldin teshiklari 0,25 mm o'lchamdag'i elakdan o'tkazib olinadi. Kolbaga adsorbent va xromatografiya uchun tanlangan erituvchidan solib, yaxshilab chayqatiladi. So'ngra hosil qilingan alyuminiy oksid suspenziyasi kolonkaga oz-ozdan quyiladi va adsorbentni yaxshi joylashtirish uchun kolonka vaqt-vaqt bilan yo'g'on bir bo'lak vakuum rezina bilan urib turiladi. Kolonka devoriga yopishib qolgan adsorbent esa erituvchi bilan yuvib tushiriladi. Kolonka shu tarzda adsorbent bilan to'ldirilgandan so'ng tozalanishi lozim bo'lgan aralashma eritma holida yoki alyuminiy oksid bilan aralashgan holda kolonkaga asta-sekin solinadi, kolonka erituvchi bilan yuviladi. Kolonkadan erituvchining oqib o'tish tezligi jo'mrak yordamida boshqarib turiladi. Bunda kolonkadan oqayotgan erituvchining tezligi daqiqasiga 30–40 tomchidan oshmasligi lozim. Yuvilish natijasida moddalar adsorbent ustuni – xromatografik kolonkaning yuqori qismidan pastga so'rilib, moddalar aralashmasi bir-biridan ajralib, halqalar hosil qila boshlaydi. Shu tarzda moddalar birin-ketin erituvchi bilan birga yuvilib tushadi. Yuvalib tushayotgan moddalar eritmasi fraksiyalarga bo'lib yig'iladi va har qaysi fraksiya alohida-alolida tekshiriladi. Agar xromatografiya uchun ishlatalayotgan moddalar eritmasi erituvchi kolonkada qolgan moddani yuvib chiqara olmay qolsa u holda elyuotrop qatorida bu erituvchidan keyin kelgan erituvchi qo'llaniladi. Quyidagi jadvalda erituvchilar adsorbentga adsorbsiyalangan (yutilgan) moddalarni yuvib chiqarish xususiyatiga qarab oldinma-ketin bir qatorga joylashtirilgan. Bu erituvchilarning elyuotrop qatori deyiladi. Eng kuchli adsorbsiyalangan moddalar ko'pincha etil yoki metil spirit bilan yuvib olinadi.

3-jadval

| Erituvchilarning elyuotrop qatori | | |
|-----------------------------------|-----------------|--------------|
| Petroley efir | Xloroform | Etil spirit |
| Siklogeksan | Etil efir | Metil spirit |
| Uglerod sulfid | Etilatsetat | Suv |
| Uglerod (VI) xlorid | Tetragidrofuran | Sirka kilota |
| Dixloretilen | Atseton | Piridin |
| Benzol | Metiletilketon | |
| | n-Butil spirit | |

Agar xromatografiya qilinayotgan aralashma rangli moddalardan iborat bo'lsa, tanlangan erituvchida yuvilganda kolonkada turli balandlikda har xil rangli halqalar hosil qiladi. Shuning uchun bunday hollarda yana erituvchi bilan yuvish to'xtatilib, kolonkaning rangli halqalar qosil qilgan qismlari kesgich bilan kesib olinadi yoki ehtiyyotlik bilan tushirib olinadi.

Ferrotsen bilan atsetilferrotsen aralashmasini ajratish. Xromatografik kolonkaga yuqorida bayon etilgan usulda 30–40 ml petroley efirda suspenziya holiga keltirilgan 12–15 g alyuminiy oksid joylashtiriladi. So'ngra 0,1–0,2 g ferrotsen va

atsetilferrotsen aralashmasi 2–3 g alyuminiy oksid bilan aralashtirilib, kichik hovonchada yaxshilab yanchiladi va kolonkaga solinadi. Kolonkaning ichki devorlariga yopishgan alyuminiy oksid va moddalar aralashmasi petroleyn efir bilan yuvib tushiriladi. Erituvchi moddalar aralashmasi orqali o'tganda kolonkada ferrosen eritmasining to'q sariq rangli halqasi hosil bo'lib, sekin–asta pastga surilib boradi va quyuq rangli asosiy qatlamdan ajraladi. Kolonkani petroleyn efir bilan yuvishni davom ettirib, yig'gich kolbaga ferrotsenning to'q sariq rangli eritmasi yig'iladi. Kolonkadan rangsiz elyuat o'ta boshlagandan so'ng kolonkani petroleyn efir bilan yuvish to'xtatilib, unga benzol bilan dietil eftirning 1:1 nisbatdagi aralashmasi quyiladi. Bu erituvchilar aralashmasi bilan esa atsetilferrotsen yuviladi va bu elyuatlar alohida idishga yig'iladi. Ikkala yig'gich kolbadagi elyuatlar kichikroq Vyurs kolbasida alohida–alohida haydaladi va ajratib olingan muddalarning miqdori aniqlanadi. So'ngra ferrotsen spirt, atsetilferrotsen esa toluol–ligroin (1:1) aralashmasi bilan qayta kristallanadi.

Toza ferrotsenning suyuqlanish harorati 172–173°C, atsetilfer-rotsenning suyuqlanish harorati esa 85–86°C ga teng.

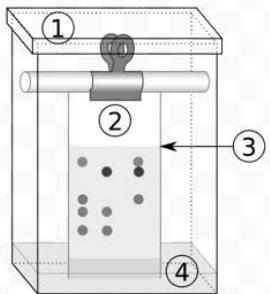
Azobenzol va o–nitroanilin aralashmasini alyuminiy oksidli kolonkada xromatografik ajratish

8–10 mm diametrli va 25–30 ml sig'imli shisha kolonka (kolonkaning o'rniga shisha jo'mrakli kauchuk nay va vintli qisqich bilan jihozlangan ma'lum hajmdagi byuretka olish mumkin) yaxshilab yuviladi, quritiladi va shtativga mahkamlanadi. Kolonkaning pastki qismiga shisha paxtadan tampon quyiladi, kolonkaning pastiga 25–50 ml sig'imli, konussimon yig'gich–kolbacha qo'yiladi. Kolonka 15 g alyuminiy oksid ("xromatografiya uchun" markali) va 40 ml erituvchi tetraxlormetandan iborat suspenziya bilan to'ldiriladi. To'ldirish paytida adsorbentning yuqori qismi yetarli darajada tekis va zinch joylashtirilgan bo'lishi lozim, aks holda, ajraluvchi muddalarning chegarasi ancha xiralashib qoladi. Erituvchining kolonka orqali oqish tezligi 1 daqiqada 15–20 tomchiga to'g'ri kelishi lozim. Agar tezlik kamaysa uni yuqori qismiga siqilgan havo berish bilan ko'paytirish mumkin. Kolonkadagi erituvchining sathi tamponning yuqori qismiga kelganda tajribani to'xtatmasdan turib, tez ajraluvchi 0,1–0,2 g azobenzol va o–nitroanilin (1:1) aralashmasining 15 ml tetraxlormetandagi erit-masi bilan kolonka to'ldiriladi. Bu aralashma oldindan tayyorlanadi.

Aralashmani kolonkaga asta–sekin, yig'gich kolbaga daqiqasiga 15–20 tomchi tushadigan qilib qo'shish lozim. Ajraluvchi aralashma adsorbent qavatidan o'tkazilganda kolonkada ikkita bo'yagan qatlam paydo bo'ladi: ustki qavat–to'q sariq (o–nitroanilin) va pastki qavat – och sariq (azobenzol). Aralashmaning sathi tamponning ustki qismiga yetganda uni kolonkadan oqizish batamom to'xtatiladi. Shundan so'ng organik muddalarni adsorbentdan yuvib chiqarish jarayoni bajariladi. Buning uchun oldin kolonkadan tetraxlormetan (umumiy sathi 30–35 ml) 5 ml li qismlarga bo'lib o'tkaziladi. Kolonkadagi bo'yagan qavatning harakatini yaxshilab kuzatgan holda yig'gichga azobenzolning tetraxlormetandagi och sariq rangli eritmasi yig'iladi. Kolonkadan rangsiz suyuqlik ajrala

boshlagandan so‘ng, yig‘gich almashtiriladi va eritmaning sathi tamponning yuqori qismiga yetguncha suyuqlik quyiladi. So‘ngra *p*-nitroanilinni yuvib chiqarish uchun kolonkaga dietil efir 5 ml li qismlarga bo‘lib-bo‘lib quyiladi (umumiy hajmi 40 ml). Ikkala elyuatni (azobenzol va o–nitroanilinning dietil efirdagi eritmalarini) aralashtirmay, ikkita kichikroq Vyurs kolbasida yoki xona haroratida vakuumda har birining hajmi 2–3 ml dan qolguncha haydaladi. Undan so‘ng tozalab olingan moddalarning massasi va ularning suyuqlanish harorati aniqlanadi. Azobenzolning suyuqlanish harorati 68°C, o–nitroanilin suyuqlanish harorati 71°C.

Qog‘oz xromatografiyasi. Taqsim-lanish xromatografiyasining bu turi murakkab moddalarni, ayniqsa oqsillar, uglevodlar, yog‘lar, antibiotiklar, gormonlar, glyukozidlar, alkaloidlar va boshqa tabiiy moddalarni analiz qilishda keng qo‘llaniladi. Bu xromatografiya uchun maxsus filtr qog‘ozlar ishlatiladi. Qog‘oz xromatografiyasida, qog‘oz adsorbent vazifasini bajaradi. Oldindan suv bilan to‘yintirilgan erituvchilar yoki erituvchilar aralashmasi ham



19-rasm. Qog‘oz xromatografiyasi uchun ishlatiladigan asbob
(1-qopqoq, 2-xromatografiya qog‘izi, 3-front chiziq‘i, 4-erituvchi)

suriluvchi fazada hisoblanadi.

Qog‘oz xromatografiyasini erituvchi-ning yo‘nalishiga qarab yuqoriga va pastga suriluvchi, ikki tomon-lama hamda gorizontal-aylanma xromatografiya kabi har xil turlari mavjud. Quyida biz amalda keng qo‘llaniladigan yuqoriga so‘riluvchi qog‘oz xromatografiyasining ish texnikasi bilan tanishib chiqamiz. Maxsus xromatografik qog‘oz eni xromatografiya uchun ishlatiladigan silindrning diametridan biroz kichik, uzunligi 40–60 sm oralig‘ida qirqib olinadi va qog‘ozning pastki qismidan 2–4 sm yuqorida qalam bilan gorizontal chiziq o‘tkaziladi. So‘ngra qog‘ozdagi bu chiziqqa (2–2,5 sm oraliqda) tekshirilayotgan aralashmalarning eritmalaridan va shu aralashmada bo‘lishi taxmin qilingan aniq toza moddalar eritmasidan kichkina shisha kapillyar yordamida bir necha tomchi tomiziladi. Qog‘oz quritilib, ichida erituvchilar sistemasi bo‘lgan maxsus xromatografiya uchun ishlatiladigan silindrغا tushirilib, qog‘oz silindr devorlariga tegmaydigan qilib shisha qisqichga osib qo‘yiladi. Qog‘ozning moddalar aralashmasi tomizilgan dog‘lardan pastroq qismi erituvchilar sistemasiga tegib, erituvchi qog‘ozga shimaladi va ma’lum balandlikka ko‘tarilgach, xromatogamma kameradan olinadi va erituvchi yetib borgan yuqori chegara belgilanadi. Shundan keyin, qog‘oz quritilib, purkagich (pulverizator) yordamida maxsus tanlab olingan rang beruvchi moddalar bilan ishlanadi. Buning natijasida xromatografik qog‘ozda har xil rangli dog‘lar hosil bo‘ladi. Bu dog‘lar xromatogamma deb ataladi (19-rasm). Xromatogammada hosil bo‘lgan dog‘larni tezda qalam bilan doira shaklida belgilab olish lozim, chunki bu dog‘lar vaqt o‘tishi bilan yo‘qolishi mumkin. Tekshirilayotgan toza modda yoki moddalar aralashmasini hosil bo‘lgan xromatogammada identifikasiya-lashda uchun shu moddalar uchun ishlatiladigan erituvchilar sistemasidagi taqsimlanish koeffisienti (R_f) dan foydalaniлади. R_f quyidagi formula asosida hisoblanadi:

$$R_f = \frac{a}{b}$$

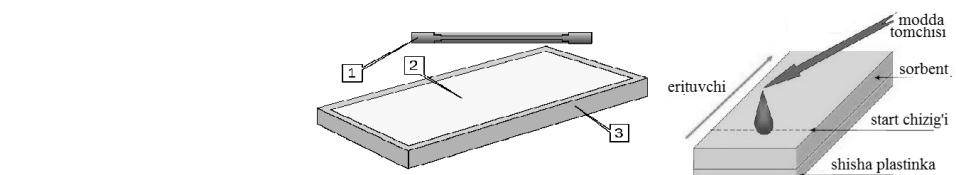
Bunda: a—modda tomizilgan nuqta (start)dan dog‘ markazigacha bo‘lgan masofa, b—start chizig‘idan erituvchi chegarasigacha bo‘lgan masofa.

Ma’lum bir erituvchilar sistemasida aniqlangan R_f ning qiymati qaysi moddaga to‘g‘ri kelishi toza moddalar uchun tuzilgan ma’lum jadvalga solishtirib topiladi. Lekin R_f ning qiymati qo‘llanilayotgan erituvchilar sistemasiga, haroratga, qog‘ozning turiga, tomizilgan moddaning miqdoriga va boshqa omillarga bog‘liq.

Aminokislotalarni qog‘oz xromatografiyasi usulida aniqlash. Tekshirilayotgan aminokislotalar aralashmasining spirtli eritmasidan va “guvoh” moddalar – valin, glitsin, fenilaninlarning ham spirtli eritma-laridan xromatografik qog‘ozning start chizig‘iga bir necha tomchidan (yuqorida bayon qilingan usulda) tomizilib, so‘ng quritiladi va n–butanol–suv–sirka kislota (4:5:1) dan iborat erituvchilar sistemasi solingan maxsus silindrga tushi-riladi. 15–18 soatdan so‘ng xromato-grafik qog‘oz silindrda olinib, qalam bilan front chizig‘i belgilanadi va xromatogamma mo‘rili shkafda yoki maxsus quritish kamerasida quritiladi. So‘ngra xromatogammaga purkagich bilan ningidrinning spirtli eritmasi sepiladi va bir soat davomida qorong‘i joyda yoki 5–10 daqiqa 100°C haroratdagи quritgich shkafda quritiladi. Natijada xromatografik qog‘ozda binafsha rangli dog‘lar hosil bo‘ladi. Tekshirilayotgan aminokislotalar eritmasidan xromatogammada hosil bo‘lgan dog‘larning taqsimplanish koeffitsiyenti hisoblanib, guvoh moddalar – valin, glitsin va fenilaninlarning taqsimplanish koeffitsiyenti (R_f) bilan solishtiriladi. Bu aminokislotalarni n–butanol–suv–sirka kislota (4:5:1) sistemasidagi taqsimplanish koeffisienti R_f : glitsin 0,13, valin 0,36 va fenilaninin uchun 0,46 ga teng.

Yupqa qavatda xromatografiyalash. Hozirgi vaqtida sintetik, ayniqsa, tabiiy moddalarini analiz qilishda xromatografiyaning ancha qulay va tez bajariladigan turlaridan biri yupqa qavatda xromatografiyalash keng qo‘llaniladi. Bu usulda xromatografiyalashning afzalligi shundan iboratki, bunda kimiyoviy reaksiyalarning borishini nazorat qilish, kolonka yordamida ajratilayotgan murakkab aralashmalarni ayrim kompo-nentlarga ajralishini kuzatish va xromatografik plastinkalarni tezda tayyorlab, moddalarni tezroq identifikatsiyalash mumkin. Moddalarni yupqa qavatda bir marta xromatografiyalash uchun 10–30 daqiqa vaqt sarf bo‘ladi, xolos.

Bu xromatografiyaning ish texnikasi dastlab turli o‘lchamdagи (8x15, 10x20 va hokazo) shisha plastinkalarda yupqa adsorbentning qatlami hosil qilishdan boshlanadi.



21–rasm. Xromatografiyalash uchun shisha oyna yuzasiga yupqa qatlam tayyorlash.

Buning uchun shisha plastinkaning ustida adsorbentlardan (alyuminiy oksid, silikagel va hokazo) birini olib, uning ustidan maxsus yupqa qatlam hosil qiluvchi asbob yurgiziladi. So'ngra tekshiriladigan modda eritmasidan yupqa qatlam hosil qilingan plastinkaga bir necha tomchi shisha kapillyar orqali tomiziladi va plastinka maxsus erituvchilar sistemasi solingen eksikatorga tushiriladi. Erituvchi plastinkadagi adsorbentning barcha yuzasiga shamilgandan so'ng, xromatogamma eksikatordan olinadi va quritilib yod bug'lari bilan yoki boshqa rang beruvchi modda eritmalarini bilan ishlanadi. Bu usulda tayyorlangan yupqa qatlam shisha yuzasida yopishmagan yupqa qatlamli xromatografiya deyiladi. Bunday yupqa qatlamli xromatogamma tezda buziladi. Shuning uchun ko'pincha shisha yuzasida adsorbent mustahkam yopishgan yupqa qavatli xromatografiyadan foydalaniladi. Bunday yopishgan yupqa qavatli plastinkalar tayyorlash uchun 5 % gips qo'shilgan adsorbentning suvli suspenziyasi hosil qilinib, maxsus katok yordamida yupqa qavat hosil qilinadi. Tayyorlangan yupqa qavat shisha yuzasiga yaxshi yopishgan bo'lib, uni har qanday yo'nalishda bir tomonlama yoki ikki tomonlama xromatografiyalashda ishlatish mumkin. Ko'pincha bu usul bilan bir necha plastinkalar tayyorlanib, bular alohida eksikatorlarda saqlanadi.

Yupqa qatlamda xromatografiyalash bilan moddalarni faqat identifikatsiyalash emas, balki aralashmadan kamroq miqdorda toza individual modda ajratib olish ham mumkin.

Yupqa qatlamdagi xromatografiya yordamida izomer nitroanilinlar aralashmasining tarkibini aniqlash

Bu ishni bajarish uchun 30x75 mm o'lchamdagisi silufol plastinkalar va p-, m- va o-nitroanilinning benzoldagi 1 % li eritmalarini, shuningdek, nitroanilinning benzoldagi 3 ta izomerlar aralashmasini ishlatiladi. Dastlab silufol plastinkasiga pastdan 1 sm oraliqda qalam bilan start chizig'i chiziladi, so'ngra shu chiziqdagi chetdan 6 mm oralig'ida qalam bilan 4 nuqta belgilab olinadi. 1-nuqtaga nitroanilinlar aralashmasidan, 2-nuqtaga o-nitroanilin, 3-nuqtaga m-nitroanilin, 4-chisiga esa p-nitro-anilinning eritmalaridan ingichka qilib maxsus tayyorlangan kapillyar yordamida 2-3 tomchi tomiziladi (namuna 0,005-0,01 ml atrofida bo'lishi kerak). Plastinka quritilgach, elyuent sifatida benzol yoki benzolning etilatsetat bilan 4:1 nisbatdagi aralashmasidagi solingen xromatografiya kamerasiga tushiriladi. Bunda elyuentning sathi start chizigidan 4-5 mm pastda bo'ladi. Kamera qopqoq bilan berkitiladi. Elyuent plastinkaning yuqori chetiga 5-6 mm qolganida plastinka olinadi va quritiladi. So'ngra rang beruvchi moddalar bilan ishlanadi.

ORGANIK MODDALARNING MUHIM KONSTANTALARINI ANIQLASH

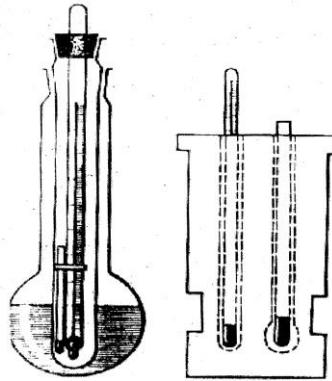
Sintez qilingan yoki ajratib olingan har qanday moddalarning birinchi navbatda tozaligi aniqlanadi. Moddalarning tozaligi, asosan, ularning fizikaviy konstantalari bilan belgilanadi. Bu fizikaviy konstantalar moddalarni identifikatsiyalashda hamda ularning tuzilishini o'rghanishda muhim ahamiyatga

ega. Organik moddalarning tozaligini aniqlashda, asosan, ularning suyuqlanish va qaynash haroratlari, nisbiy solishtirma og`irligi, sindirish ko`rsatgichi hamda optik faol moddalar uchun solishtirma buruvchanligidan foydalaniladi.

Suyuqlanish haroratini aniqlash. Moddaning kristall holatdan suyuq holatga (fazaga) o`tish vaqtidagi harorati suyuqlanish harorati deb ataladi. Moddalarning ingichka shisha kapillyarda suyuqlanish haroratini aniqlash eng qulay va ko`p qo`llaniladigan usul bo`lib, bunda juda oz miqdorda faqat bir necha milligramm modda sarf bo`ladi.

Bunday kapillyar naychaning diametri 0,8-1,5 mm, uzunligi 40-50 mm, bir uchi kavsharlangan bo`lib, kapillyar naychaning ochiq tomoni orqali oz-ozdan yaxshi quritilgan va mayda kukun qilib maydalangan moddadan olinadi. Moddani kapillyar naycha tubiga zinch qilib joylashtirish uchun modda solingan kapillyarning kavsharlangan tomoni vertikal holatda ushlangan uzunligi 20-30 sm keladigan shisha nay ichiga tashlab sakratiladi va shu usulda modda 2-3 mm gacha zichlantirib joylashtiriladi. Modda solingan kapillyar naycha rezina halqa yordamida termometrga shunday biriktiriladiki, bunda modda termometrning simobli sharchasi bilan baravar tursin. Bu kapillyar naychali termometr suyuqlanish haroratini aniqlash uchun ishlatiladigan asboblarga (24-rasm), masalan, Tele asbobiga (kontsentrlangan sul`fat kislotali) tushiriladi. Suyuqlanish haroratini sul`fat kislotali asboblarda o`lchashda juda ehtiyojkorlik talab qilinadi va bunda, albatta, himoya ko`zoynagi taqish kerak. Temperatura bir me`yorda asta-sekin ko`tarilishi uchun sekin qizdirish kerak (har minutda 1-2⁰C). Moddaning suyuqlana boshlagan va suyuq fazaga o`tgan temperaturalar oralig`i aniqlanadi. Bu aniqlangan temperatura oralig`i moddaning suyuqlanish temperaturasiga teng bo`ladi. Agar modda toza bo`lsa, u juda kichik temperatura oralig`ida (0,5-1,5⁰C) suyuqlanadi. Ba`zi organik moddalar parchalanish bilan suyuqlanadi, bunda modda qorayib ketadi, ba`zida gaz pufakchalari hosil bo`ladi. Bunday hollarda kimyo spravochniklarida moddalarning suyuqlanish temperaturasi beriladi. Masalan, p-aminobenzolning parchalanish temperaturasi T = 186⁰C.

Agar modda tarkibida ozroq aralashma bo`lsa yoki modda toza bo`lmasa, uning suyuqlanish temperaturasi pasayib ketadi. Ko`p hollarda har xil moddalar bir xil yoki bir-biriga yaqin temperaturalarda suyuqlanishi mumkin. SHuning uchun, faqat moddalarning suyuqlanish temperurasiga asoslanib, tekshirilayotgan modda bilan ma`lum moddaning bir xil ekanligini isbotlash mumkin emas. Isbotlash uchun ular aralashmasining suyuqlanish temperaturasi aniqlanadi. Agar bu modda bir xil bo`lmasa, ularning suyuqlanish temperaturasi toza moddaga nisbatan pasayib ketadi, ya`ni depressiya sodir bo`ladi. Agar moddalar bir xil bo`lsa, aralashmaning suyuqlanish temperaturasi dastlabki ma`lum moddaning suyuqlanish temperaturasi bilan bir xil bo`ladi, ya`ni depressiya bermaydi. Yuqorida ko`rib o`tilgan kontsentrlangan sul`fat kislota solingan asboblar yordamida suyuqlanish temperaturasi 250⁰C gacha bo`lgan moddalarning suyuqlanish temperurasini aniqlash mumkin. 250-300⁰C dan yuqori temperaturada suyuqlanuvchi moddalarning suyuqlanish temperaturasi mis yoki latundan yasalgan maxsus metall bloklarda aniqlanadi.

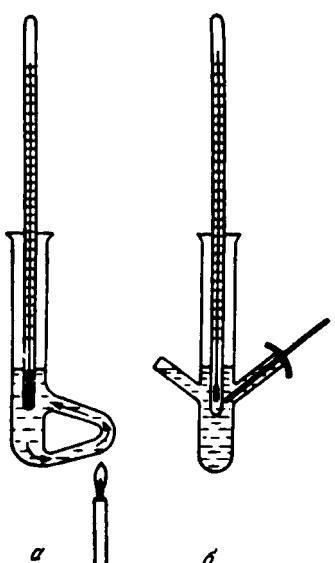


22-rasm. Suyuqlanish haroratini aniqlaydigan asboblar

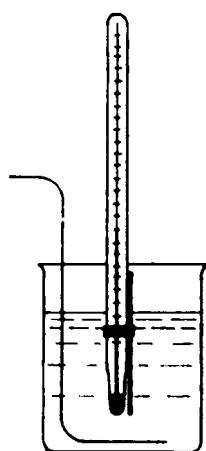
Qaynash temperaturasini aniqlash

Suyuq moddalarning tozaligini aniqlashda ularning qaynash temperaturasidan foydalaniladi. Suyuq moddaning to`yingan bug` bosimi atmosfera bosimiga tenglashgandagi temperatura qaynash temperaturasi deyiladi. Suyuqliklarning qaynash temperaturasi moddaning molekulyar og`irligi, tarkibi, tuzilishi va ayniqsa, bosimiga bog`liq bo`ladi. Bosim kamayishi bilan suyuqlikning qaynash temperaturasi xam pasayadi. CHunonchi, tashqi bosim ikki marta kamaytirilsa, suyuqlikning qaynash temperaturasi taxminan 15°C pasayadi. Masalan, normal bosimda (760 mm simob ustunida) 200°C temperaturada qaynaydigan suyuqlik 380 mm simob ustunida 185°C da, 190 mm simob ustunida 170°C da qaynaydi. Shuning uchun ximiya adabiyotlarida biror suyuqlikning qaynash temperaturasi berilganda, albatta, shu suyuqlikning qaynash temperaturasi qanday bosimda aniqlanganligi ko`rsatiladi. Masalan, benzil xlорidning qaynash temperaturasi $T_{\text{qay}}=69^{\circ}\text{C}$ (15 mm simob ustuni), formamidning qaynash temperaturasi $T_{\text{qay}}=111^{\circ}\text{C}$ (20 mm simob ustuni) ga teng.

Suyuqliklarning qaynash temperurasini aniqlashda oddiy qaynash asbobidan foydalaniladi. Vyurts kolbasining 2/3 hajmigacha qaynash temperurasini aniqlanishi kerak bo`lgan suyuqlik quyiladi. Kolbaga probka yordamida termometr o`rnataladi. Bunda termometrning simobli uchi kolbadan chiqarilgan naycha og`zidan kamida 0,5 sm pastroqda bo`lishi kerak (25-rasmga qarang). Suyuqlik bir tekis qaynashi uchun kolbaga mayda govak material (chinni yoki sopol bo`lakchalari) solinadi. Suyuq modda isitilganda uning bug`lari kolbaning yuqori qismiga ko`tarilib, termometrning simob ustuni yuqoriga ko`tariladi va temperatura moddaning qaynash temperurasiga etganda termometrning simob ustuni o`zgarmaydi. Termometrning ana shu ko`rsatgichi ayni suyuqlikning qaynash temperurasini deyiladi. Agar haydalayotgan modda toza bo`lsa, haydash vaqtida termometrning simobli ko`rsatkichi o`zgarmaydi, haydalayotgan suyuqlik aralashma (yoki toza bo`lmasa) bo`lsa, termometrning simobli ko`rsatkichi tobora ko`tarila boradi.



23-rasm.



24-rasm.

Oz miqdordagi suyuqliklarning qaynash temperaturasini aniqlash uchun Sivolobov metodidan foydalaniladi. Buning uchun diametri 2-6 mm li uchi kavsharlangan shisha naychaga 0,5 ml suyuqlik solinadi, so`ngra uning ichiga suyuqlanish temperurasini aniqlash uchun ishlataladigan yuqori tomoni kavsharlangan ingichka kapillyar tushirilib, naycha rezina halqacha yordamida 26- rasmida ko`rsatilgandek termometrga o`rnataladi va suyuqlanish temperurasini aniqlanadigan asbobga tushiriladi. Asbob sekin qizdiriladi, bunda dastlab sekin, so`ngra shiddatli ravishda gaz pufakchalari hosil bo`ladi, ana shu vaqtdagi temperatura suyuqlikning qaynash temperurasiga teng bo`ladi. Bu metod bilan suyuqlikning qaynash temperurasini aniqlanganda $\pm 5^{\circ}\text{C}$ xatoga yo`l qo`yiladi.

Nisbiy zichlik

Moddaning eng muhim fizikaviy konstantalaridan biri uning nisbiy zichligidir. Nisbiy zichlik suyuq moddalar izomerlari aralashmasini identifikatsiya qilish hamda molekulyar refraktsiyani hisoblash uchun, ayniqsa, muhimdir.

Moddaning zichligi uning massasining hajmiga nisbati bilan o`lchanadi:

$$d = \frac{m}{V}$$

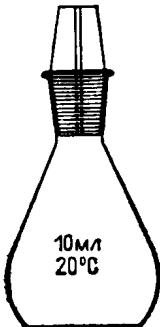
Bunda: m — moddaning massasi, g hisobida; V — moddaning hajmi, sm^3 hisobida. Amalda laboratoriya ishlarida nisbiy zichlikdan foydalaniladi.

Moddaning nisbiy zichligi (d) 4°C dagi suvning ogirligiga nisbatan aniqlanadi.

Moddaning nisbiy zichligi temperaturaga bog`liq. Shuning uchun moddalarni nisbiy zichligi ko`rsatilganda bu zichlik qanday temperaturada aniqlanganligini ham ko`rsatish kerak. Odatda nisbiy zichlik 15°C yoki 20°C da o`lchanadi. Masalan, d_4^{20} , bu 20° temperaturada moddaning 4°C dagi massasiga nisbatan aniqlangan nisbiy zichligini ko`rsatadi.

Suyuqliklarning nisbiy zichligini aniqlashda areometr, piknometr va gidrostatik tarozilardan foydalaniladi (27-rasm). Suyuqliklarning nisbiy zichligini

areometr yordamida aniqlashda zichligi aniqlanishi kerak bo`lgan suyuqlik tsilindrga areometr tushirilganda toshib ketmaydigan qilib quyiladi va suyuqlik yuzasiga to`g`ri areometr shkalasining ko`rsatkichiga qarab uning nisbiy zichligi o`lchanadi. Suyuqlikning nisbiy zichligi qancha kam bo`lsa, areometr shuncha chuqurga botadi va bu suyuqlikning nisbiy zichligi kam bo`ladi.



25-rasm. Piknometr

Ba`zi areometrlarga termometr o`rnatilgan bo`lib, bir vaqtning o`zida nisbiy zichlik qanday temperaturada aniqlanayotganligini ham bilish mumkin.

Suyuqliklarning nisbiy zichligini aniq o`lchash uchun (0,001 aniqlikda) piknometrlardan foydalilanadi. Buning uchun analitik tarozida bo`sik piknometrning og`irligi $0,001^{\circ}$ aniqlikda o`lchanadi. Keyin suv solingan piknometr, so`ngra zichligi aniqlanishi kerak bo`lgan suyuqlik solingan piknometrning massasi aniqlanadi. O`lchash bir xil temperaturada 2-3 marta takrorlanadi. So`ngra suyuqlikning nisbiy zichligi quyidagi formulaga ko`ra hisoblab topiladi:

$$d = \frac{m_1 - m}{m_2 - m}$$

Bu erda: t - bush piknometrning massasi, g hisobida, m_1 -zichligi aniqlanishi kerak suyuqlik solingan piknometrning massasi, m_2 – suv solingan piknometrning massasi.

ORGANIK MODDALARNING SIFAT VA MIQDOR ANALIZI

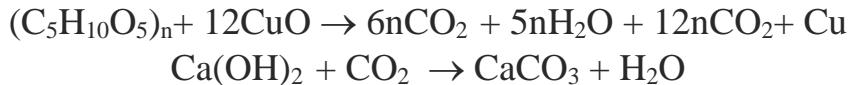
Organik birikmalar tarkibini asosan uglerod, vodorod, kislород, azot hamda galogen, oltingugurt, fosfor va boshqa elementlar tashkil qiladi. Tekshirilayotgan birikma tarkibida qanday elementlar borligining aniqlanishiga sifat analizi deyiladi. Sifat analizida toza organik modda tarkibidagi elementlar (C, H, N, S, Cl va boshqalar) oksidlash, yondirish, parchalash yo`li bilan anorganik birikmalarga aylantirilib, so`ngra anorganik yoki analitik kimyo usullari bo`yicha aniqlaniladi.

Uglerod va vodorodni aniqlash. Tekshirilayotgan organik birikmani chinni tigelga solib, sekin qizdirilsa ko`mirga aylanadi. Ammo ba`zi organik moddalar qizdirilganda uchib ketadi. Shuning uchun ko`p moddalar mis(II)-oksid bilan

aralashtirilib, probirkaga solib qizdirilganda uglerod elementi karbonat angidridga, vodorod esa suvga aylanadi.

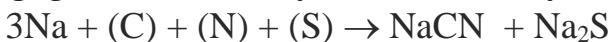
Kraxmal bilan mis oksiddan iborat aralashmadan 0,5 grammi quruq probirkaga solib, probirkaga probkali gaz o`tkazuvchi nayli trubkaga ulanadi. Ikkinci bir probirkaga olib, uning to`rtadan bir qismiga ohakli suv quyiladi. Birinchi probirkaga gorizontal holatda shtativga mahkamlanadi, so`ngra qizdiriladi. Gaz o`tkazish nayining uchi ikkinchi probirkadagi ohakli suvga botiriladi.

Qizdirish natijasida probirkadagi kraxmal tarkibidagi uglerod hisobiga CO_2 gazi hosil bo`ladi, u nay orqali o`tib, kal`tsiy karbonat hosil qiladi va ohakli suvni loyqalantiradi. Bu reaktsiya kraxmal tarkibida uglerod borligini bildiradi. Kraxmal tarkibidagi vodorod hisobiga esa probirkada suv tomchilari hosil bo`ladi. Bu reaktsiya kraxmal tarkibida vodorod borligini bildiradi.

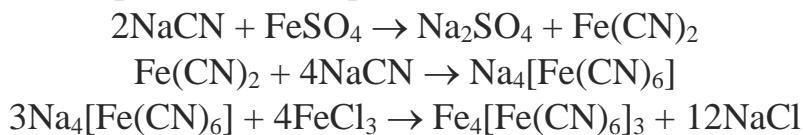


Azot va oltingugurtni aniqlash. Organik birikmalar tarkibida azot sof holda va ko`pincha oqsil moddalar tarkibida (jun, soch, ipak va boshqalar) oltingugurt elementi bilan birga uchraydi.

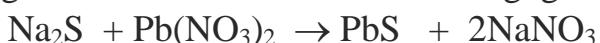
Azotli organik birikmalar probirkada natron ohagi bilan qizdirilsa, ammiak ajralib chiqishi hisobiga qizil lakmus qog`oz ko`karadi. Bir yo`la bir ob`ektning o`zidan ham azot, ham oltingugurtni aniqlash mumkin. Buning uchun organik moddaning bir qismi bir bo`lak natriy metali bilan qo`shib qizdiriladi. Agar modda tarkibida azot va oltingugurt bo`lsa, natriy tsianid va natriy sul`fid hosil bo`ladi:



Reaktsiya mahsuloti suvda eritilib, ikki qismiga bo`linadi va uning birinchi qismida berlin zangorisi hosil qilinib, azot aniqlaniladi:



Ikkinci qismida qo`rg`oshin sul`fid hosil bo`lishi oltingugurt borligini ko`rsatadi:



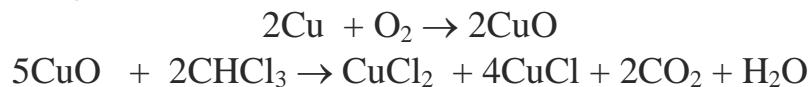
Natriyning kichkinagina bo`lagiga soch tolasi o`rab, quruq probirkaga joylashtiriladi. Probirkani shtativga tik holda o`rnatib kuchli qizdiriladi. Bunda probirkadagi soch tolalari parchalanib, natriy metali bilan NaCN va Na₂S ga aylanadi. Qizdirilayotgan probirkaga tubi qip-qizil chug` holiga kelganda tigeldagi yoki chinni kosachadagi 10-15 ml sovuq suvga botiriladi. Natijada probirkaga sinib, uning ichidagi birikmalar suvga o`tadi. Hosil bo`lgan ishqoriy eritma fil`trlanib, ikki qismiga bo`linadi.

Fil`tratning bir qismiga azotni topish uchun 0,1 g temir kuporosi kristalidan qo`shib, 1-2 minut davomida qaynatiladi. eritmaga muhit kislotali bo`lguncha (pH=4,5) xlorid kislotasi qo`shiladi, so`ngra FeCl₃ eritmasidan 2-3 tomchi tomiziladi, natijada zangori rangli berlin lazuri hosil bo`ladi.

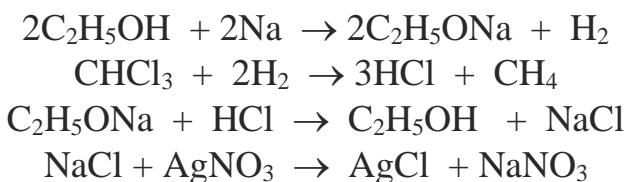
Fil`tratning ikkinchi qismiga qurgoshin nitrat eritmasidan 3-4 tomchi tomiziladi va qurgoshin sul`fid qora cho`kma holida cho`kadi.

Galoidlarni aniqlash. Birikma tarkibidagi galoidlar molekulada kovalent bog` orqali bog`lanlanligi uchun organik moddalarni yondirish yoki Stepanov usuliga ko`ra qaytarish yo`li bilan aniqlanadi.

1. Beyl`shteyn reaktsiyasi. Bir bo`lak mis to`rning bir uchini alangada qizdirib, so`ngra soviting. Mis to`rning qizdirilgan joyiga 2-4 tomchi xloroform yoki tetraxlormetan tomizib, alangaga tuting. Bunda alanga ko`kish tusga kiradi. Bu hol galoid borligini ko`rsatadi:



2. A. Stepanov reaktsiyasi. Quruq probirkaga 1-3 ml $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 1-2 tomchi xloroform va kichik natriy metali bo`lakchasi solinadi. Vodorod ajralib chiqishi to`xtagach, aralashmaning hajmiga teng miqdorda suv solinib, unga HNO_3 tomiziladi va muhit pH = 1,5-6 ga keltiriladi. So`ngra aralashmaga kumush nitrat eritmasidan 2-3 tomchi tomiziladi, oq cho`kma tushishi kumush xloridning hosil bo`lganligini ko`rsatadi:



Organik moddalarning miqdor analizi

Organik birikmalar tarkibidagi elementlarning miqdorini protsent hisobida aniqlash miqdoriy analiz deb ataladi. elementlarni miqdoriy aniqlashda uch xil analiz usuli qo`llaniladi: makroanaliz – analiz uchun 0,1–0,5 g gacha modda, yarim mikroanaliz – analiz uchun 0,010-0,050 g va mikroanaliz – analiz uchun 0,001-0,005 g gacha modda sarflanadi. Keyingi yillarda yarim mikroanaliz va mikroanaliz usullari keng qo`llanilmoqda.

Elementlarni miqdoriy analiz qilishda sifat analizida ishlatiladigan reaktsiyalardan foydalaniladi.

Uglerod va vodorodni aniqlash

Bu elementlarning miqdorini aniqlash usulini birinchi bo`lib nemis ximigi Yu. Libix taklif qilgan. Massasi aniq biror birikma mis (II)-oksid bilan aralashtirilib, maxsus shisha nayda qizdiriladi (kuydiriladi), ajralib chiqayotgan suv va karbonat angidridlarning massasini aniqlash uchun ma`lum yutkichlar - kalsiy xlorid, o`yuvchi kaliyning kuchli eritmalaridan o`tkaziladi. So`ngra kal'tsiy xlorid bilan o`yuvchi kaliyning so`nggi massasidan dastlabki massasi ayirib tashlansa, suv bilan karbonat angidridning massasi kelib chiqadi. Ammo ishlash vaqtida havodagi karbonat angidrid yutilmasligi uchun kuydirish naychasidan (modda quyilgan naychasidan) oldin natron ohak solingan U simon naycha qo`yiladi.

Masalan, 4,3 mg modda kuydirilganda 10,2 mg CO_2 va 1,5 mg H_2O hosil bo`ladi. Karbonat angidrid va suvning massasiga ko`ra moddadagi uglerod bilan vodorodning protsenti quyidagicha topiladi:

1. Uglerodni topish

| | |
|---|--|
| 1) 44 ----- 12 CO ₂ ----- C 10,2 ----- x | $x = \frac{10,2 \cdot 12}{44} = 2,8 \text{ mg C}$ |
| Co`ngra bu miqdorni protsentga aylantiramiz: | |
| 2) 4,3 ----- 100 2,8 ----- y | $y = \frac{2,8 \cdot 100}{4,3} = 65\% \text{ C}$ |
| 2. Vodorodni topish | |
| 1) 18 ----- 2 H ₂ O ----- H 1,5 ----- x | $x = \frac{1,5 \cdot 2}{18} = 0,166 \text{ mg H}$ |
| Protsent hisobida: | |
| 2) 4,3 ----- 100 0,166 ----- y | $y = \frac{0,166 \cdot 100}{4,3} = 3,86\% \text{ H}$ |

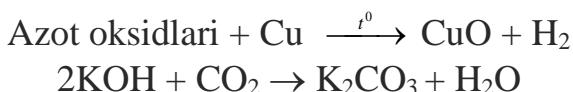
Azotni yarim mikroanaliz (Dyuma metodi) metodi bilan aniqlash

Organik modda tarkibidagi azot miqdori Dyuma va K`eldal' usullari bilan aniqlanadi. Keyingi paytlarda azot miqdori ko`pincha Dyuma usuli bilan aniqlanmoqda. Chunki bu metoddan, birinchidan, modda kam sarflansa, ikkinchidan, moddaning to`la yonishi natijasida azotning miqdori to`liq aniqlanadi.

Bu usulda birikmalar mis (II) oksid bilan aralashtirilib, maxsus pechga joylashgan naychada qizdiriladi (yondiriladi):



Hosil bo`lgan moddalar sof mis to`r orqali ishqor eritmasi solingan azotomerga yuboriladi:



Natijada karbonat angidrid bilan suv eritmaning ishqor qismida qoladi, sof azot esa ishqor ustiga azotomer qismiga yig`iladi. So`ngra azotning hajmi aniqlangandan so`ng, kuyidagi formula bo`yicha protsenti aniqlanadi:

$$\% N = \frac{1,2507 \cdot 273 \cdot V \cdot P \cdot 100}{760 \cdot (273 + t^0) \cdot m}$$

1,2507 - 1 ml azotning normal bosim va temperaturadagi massasi, V - olingan azotning hajmi, P - barometr ko`rsatgan bosim, t^0 — tajriba vaqtidagi temperatura, m — analiz uchun olingan modda massasi.

TO`YINGAN UGLEVODORODLAR

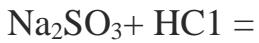
Laboratoriya ishlari

Asbob va idishlar: SHtativ, gaz chiqarish nayi o`tkazilgan probkali probirkha, spirt lampa yoki gaz gorelkasi, paxta, kristallizator, kislородли gazometr yoki kislород олиш asbobi, chinni kosacha yoki soat oynasi, pintset, probirkalar va probirkha tutqich.

Reaktivlar: qiyin uchuvchan organik modda (qand, glitserin yoki parafin), CuO (poroshok), ohakli suv, CuSO₄ (suvsizlantirilgan), CH₃COONa yoki CH₀COOK (suvsizlantirilgan), natron ohak (NaOH+Ca(OH)₂), bromli suv, KMnO₄ (1% li va 1 n), benzin, ko`k lakmus qog`oz, Na₂SO₃(1n), H₂SO₄ (kons), HNO₃ (kons.) kerosin, petroley efir.

1. Metanning olinishi va xossalari. Quruq probirkaga (probirkaga hajmining uchdan bir qismigacha) bir og`irlik qism suvsizlantirilgan* CH₃COOK yoki CH₃COONa olinadi, (CH₃COO)₂Ca olsa ham bo`ladi, hamda ikki og`irlik qism suvsizlantirilgan natron ohak solib, probirkaning og`zini gaz chiqarish nayi o`rnatilgan probka bilan zinch bekiting va probirkani chayqatib aralashmani aralashtiring. (Avval aralashtirib tushirsangiz yanada yaxshi.) Uchta probirkaga olib, biriga suv, ikkinchisiga KMnO₄ ning suyultirilgan eritmasidan, uchinchisiga esa bromli suv quying. Nayning uchini suvli probirkaga tushiring. Alangani asta-sekin kuchaytira borib aralashmani qizdiring. Gaz ajralib chiqqa boshlagach, suvli probirkani ajrating va nay uchidan chiqayotgan gazni gugurt chaqib yoqing. Alanganing rang-sizligiga e`tibor bering. Alangaga chinni plastinka (tigel', kosacha) tutib, plastinkada qorakuya hosil bo`lishini kuzating. Keyin nay uchini dastlab bromli suv bor probirkaga, bir ozdan keyin undan olib KMnO₄ ning eritmasi solingan probirkaga tushirib, eritma rangining o`zgarmaganligiga e`tibor bering. (Nima uchun?)

Metanning yonish reaktsiyasi tenglamasini yozing. Reaktsiyada hosil bo`ladigan qo`shimcha mahsulot Na₂SO₃ ni quyidagicha isbotlash mumkin. Quyidagi reaktsiya tenglamasini tugallang:



2. Metanning gorobi temperaturada kislordan oksidlanishi. Suv to`ldirilgan probirkaga olib, uning uchdan bir qismiga metan, uchdan ikki qismiga esa gazometrdan (yoki kislordan yig`ish asbobidan) kislordan yig`ing. Probirkaga og`zini barmog`ingiz bilan bekiting va probirkani ikki marta to`nkarib, gazlarni aralashtiring. Keyin probirkani sochiq bilan o`rab turgan holda undagi gazlarni gugurt chaqib yoki olovga tutib yondiring. Bunda probirkada hosil bo`lgan gazning portlashini va ko`k alanga hosil bo`lishini kuzating. Metanning to`la yonishi (oksidlanishi) reaktsiyasi tenglamasi $\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ dan foydalanib, $\text{CH}_4 : \text{O}_2$ hajmiy nisbat 1 : 2 ekanining sababini tushuntiring.

3. Yuqori (suyuq) alkanlarning xossalari metanning xossalari bilan taqqoslash.

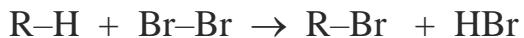
a) Chinni kosachaga yoki buyum oynachasiga ozroq (2-3 ml) petroley efir¹ yoki benzin^{2**} solib yondiring.

¹ Petroley efir — neftning eng uchuvchan (60°C da haydaladigan) qismi, tarkibida pentan va geksan bo`ladi.

² Laboratoriyyada petroley efir bo`lmasa, benzin yoki kerosin, hech bo`lmasa geksan ishlatish mumkin. Benzinni tozalash uchun ajratkich voronkada H₂SO₄ (kons.) bilan 5-10 minut davomida avval ehtiyyotlik bilan, keyin qattiq chayqatiladi. (Ehtiyyot bo`ling!) Shu jarayon har gal H₂SO₄ ning yangi miqdorlari bilan 2-3 marta takrorlanadi. Keyin benzinni avvalo ishqor qo`shilgan KMnO₄ eritmasi bilan, so`ngra suv bilan yuvib, nihoyat biror qurituvchi (suvsiz CaCl₂) bilan quritiladi.

Petroley efir yoki benzin dudli alanga berib yonadi. Nima uchun metan rangsiz alanga berib, uning yuqori gomologlari esa tutab yonadi? Pentan va geksanning yonish reaktsiyasi tenglamalarini yozing.

b) quruq probirkaga 1 ml petroley efir yoki geksan soling, aralashtirib turgan holda bromli suv tomizing (brom bug`lari juda zaharli bo`lgani uchun tajriba mo`rili shkafda o`tkaziladi). Sariq rang yo`qolmasa, probirkani sekin qizdiring. Probirkaga og`ziga ho`llangan ko`k lakkus qogoz tutib, uning qizarishini kuzating. Nima uchun metanning bromli suv bilan ta`sirlashuvi sezilarsiz (1-tajriba), uning yuqori gomologlari esa reaktsiyaga nisbatan yaxshi kirishishining sababini tushuntiring.



4. Alkanlarning oksidlanishi. Probirkaga 4-6 tomchi petroley efir va shuncha 1 n Na₂SO₃ eritmasi, ustiga 12-15 tomchi 1 n KMnO₄ eritmasidan quying. Hosil bo`lgan aralashmani qattiq chayqating. Suv qavatidagi binafsha rang o`zgarmaydi, chunki alkanlar xona temperaturasida KMnO₄ ta`sirida oksidlanmaydi.

5. Alkanlarga kontsentrlangan kislotalar ta`siri. a) 1 ml suyuq uglevodorodlar aralashmasiga shuncha hajm kontsentrlangan H₂SO₄ qo`shing va probirkani sovuq suvda sovitib turib yaxshilab aralashtiring. Hech qanday o`zgarish kuzatilmaydi. Chunki alkanlar odatdagi sharoitda kontsentrlangan H₂SO₄ bilan reaktsiyaga kirishmaydi. Aralashma qizdirilganda bir oz uchlamchi uglerod atomi tutuvchi alkanlargina sul`fokislotalar hosil qiladi.

b) Probirkaga 1 ml suyuq alkan solib, ustiga shuncha kontsentrlangan HNO₃ quyib chayqating. O`zgarish bo`limganligiga e`tibor bering. Xona temperaturasida nitrolash reaktsiyasi bormaydi. Reaktsiya olib borish uchun kislotaning qanday eritmasidan foydalaniлади? Reaksiyani o`tkazish shart-sharoitlari qanday?

6. Kerosin va benzinning yonish temperaturasi. Ikkita chinni kosachaning biriga 10 ml kerosin, ikkinchisiga 10 ml benzin quying. Har ikkala kosachaga yonib turgan gugurt chupi utilsa, benzin yonadi, kerosin esa yonmaydi. Chunki benzin kichik molekulali alkan (tarkibida uglerod atomlari kam)dir. Kerosin esa molekulyar massasi nisbatan yuqori va tarkibida uglerod atomlari soni ko`p bo`lgani uchun qiyin yonadi.

Savol va mashqlar

1. Alkanlarning parafinlar deylishiga sabab nima?
2. Metil radikali yassi tuzilishga ega ekanligi aniqlangan. U holda uglerod atomi qanday gibridlanish holatida bo`ladi? Toq elektron gibrid orbitalda joylashadimi yoki sof orbitaldamisi?
3. Ximiyaviy bog`lanish nazariyasiga ko`ra uchlamchi radikalning barqarorligi sababini tushuntiring.
4. C₅H₁₂ formulaga to`g`ri keladigan barcha izomerlarning struktura formulalarini yozib, ularni ratsional va sistematik nomenklaturaga ko`ra nomlang.
5. Vyurts metodi bilan etan, propan, butan va izopentan olish reaktsiyalari tenglamalarini yozing.

6. n-butanning barqaror konformatsiyalarini perspektiv va N'yumen usulida ifodalang.

7. Kol'be usulida: a) butan, b) 2,3-dimetilbutanni qanday moddalardan sintez qilish mumkin? Reaktsiya tenglamalarini yozing.

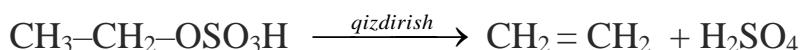
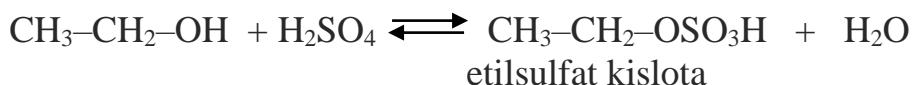
ALKENLAR

Alkenlarga doir laboratoriya ishlari

Asbob va idishlar: probirkalar, probirka tutgich, ximiyaviy shtativ, gaz gorelkasi yoki spirt lampa, k.um.

Reaktivlar: metil spirt C_2H_5OH , H_2SO_4 ning kons. eritmasi, bromli suv, $KMnO_4$ (ozroq, ishqor qo'shilgan 1% li eritma), HNO_3 ning kons. eritmasi kerosin.

1. Etilenning olinishi va xossalari etilen hosil qilishda metan olish asbobidan foydalaniladi. Gaz chiqarish nayi o'rnatilgan probirkada 2 ml etil spirti va 6 ml konts. sul'fat kislotani ehtiyyotlik bilan aralashtiring va suqlik qaynaganda sachramasligi uchun unga ozroq qum soling. Probirkani shtativga og'zi tomonini yuqoriroq holatda mahkamlang. To`rtta probirka olib, ulardan biriga 2 ml suv, ikkinchisiga 2 ml bromli suv, uchunchisiga 2 ml $KMnO_4$ ning ishqordagi eritmasidan, to`rtinchisiga $KMnO_4$ (2 tomchi konts. H_2SO_4 qo'shilgan) eritmasidan soling. Aralashma solingan probirkaga gaz chiqarish nayi o'rnatilgan probkani mahkamlab, uni asta-sekin gaz gorelkasi yoki spirt lampa alangasida qizdiring. Aralashma qizdirilganda etilen ajraladi:



Reaktsiyada juda oz midorda dietil efir ($C_2H_5)_2O$, sul'fat kislota oksidlovchi bo`lgani uchun CO_2 va C (eritmaning qorayishi) hosil bo'ladi:



Sul'fit angidrid ham etilen kabi brom va kaliy permanganat eritmalarini bilan ta'sirlanishi mumkin. Reaktsiya spirtning degidratlanishini tezlashtiruvchi katalizatorlar (qum, $AlCl_3$) ishtirokida olib borilsa, qo'shimcha jarayonlar sodir bo`lmaydi. Reaktsiya katalizatorsiz olib borilganda ajralgan gazlar aralashmasini ishqor eritmasi orqali o'tkazish zarur:



Reaktsiya boshlangach, gaz chiqarish nayining uchiga yonib turgan gugurt cho`pi tuting, etilenning ravshan alanga berib yonishinit ko`ramiz. (nima uchun alanga metandagidek rangsiz emas?)

a. Etilenning suvda eruvchanligi. Gaz chiqarish nayini suv solingan probirkaning tubigacha tushiring va unga bir oz etilen yuboring, s.ngra eritmaga KMnO_4 eritmasidan 3 tomchi tomizing. Qanday hodisa kuzatiladi? Nima uchun?

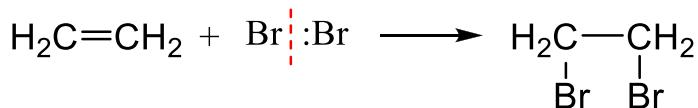
b. Etilenga bromning birikishi. Bromli suv solingan probirkaga etilen yuboring. Bromli suvning rangsizlanishini kuzating.

v. Etilenning ishqoriy muhitda oksidlanishi. KMnO_4 ning ishqordagi eritmasi solingan probirkaga etilen yuborilsa, permanganat eritmasi ham bromli suv kabi rangsizlanadi. etilen yonganda karbonat angidrid va suv hosil bo`ladi:

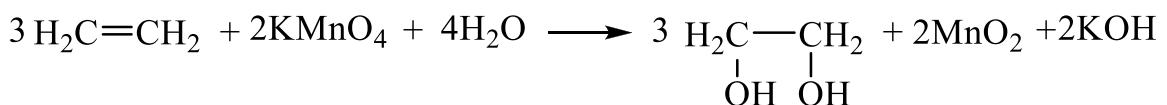


Alkenlar qutbli erituvchilar (suv)da erimaydigan bo`lgani uchun suvli probirkaga etilen yuborib, eritmaga KMnO_4 eritmasi tomizilganda permanganat rangsizlanmaydi. Suv o`rniga uglerod (IV)-xlorid (CCl_4) olinganda qanday hodisa kuzatiladi?

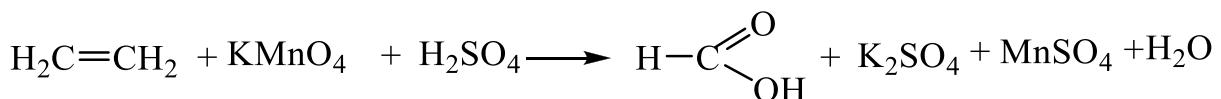
Brom qo`shbog`ga birikkani uchun bromli suv rangsizlanadi:



Etilen oksidlanganda KMnO_4 eritmasi rangsizlanadi:



g. etilennenning kislotali muhitda oksidlanishi. 2 tomchi konts. H_2SO_4 qo`shilgan KMnO_4 eritmasiga etilen yuboring. eritma rangsizlanadi:



CHumoli al`degidni “kumush ko`zgu” reaktsiyasidan yoki hididan bilish mumkin.

Tajribadagi reaktsiya mahsuloti “kumush ko`zgu” reaktsiyasini beradimi? Boshqa alkenlar (kerosin*) ga ham bromli suv va KMnO_4 eritmasining ta`sirini sinab ko`ring. Kuzatilgan natijalarni metanning xossalari bilan taqqoslang.

2. Alkenlarga kontsentrlangan sul’fat kislota bilan ta`siri. Probirkaga 1 ml kerosin va 1 ml sul’fat kislota solib, probirkani sovuq suvda sovitib turgan holda yaxshilab aralashtiring. Kerosin qavatining yoo`qolishini kuzating. Nima uchun alkil sul’fat kislota hosil bo`lmaydi? Odatdagi sharoitda alkanlarning sul’fat kislota bilan ta`sirlashmasligi (sul’folanmasligi) ni eslang.

3. Alkenlarning kontsentrlangan nitrat kislota bilan ta`siri. Probirkaga 1 ml kerosin va 1 ml nitrat kislota solib, yaxshilab chayqating. Aralashmaning qo`ng`ir rangga kirishini kuzating. Reaktsiya natijasida smolasimon mahsulotlar bilan birga turli moddalarning murakkab aralashmasi ham hosil bo`ladi.

Savol va mashqlar

- etan molekulasi dagi vodorodlar harakatchanmi yoki etilen molekulasi dagi

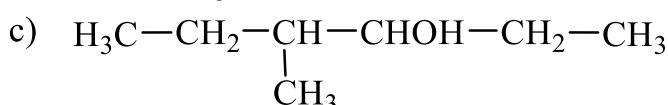
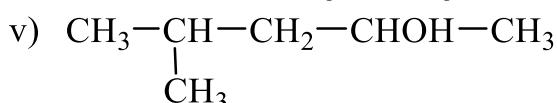
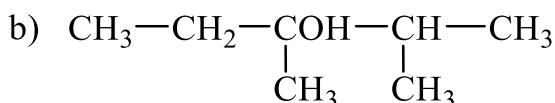
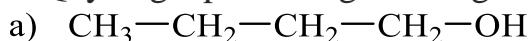
vodorodlar harakatchanmi? Nima uchun?

2. sp²-gibridlangan uglerod atomi sp³-ga nisbatan elektromanfiy bo`lishining sababini tushuntiring.

3. sp²-uglerod sp³- **ga** nisbatan qiyin oksidlanishi (elektronini qiyin berishi tufayli) zarur. Amalda alkanlar alkenlarga nisbatan qiyin oksidlanadi. Buning sababi nimada?

4. Qo`shbog`ning oddiy bog`ga nisbatan beqarorligi sababini asoslang.

5. Quyidagi spirtlar degidratlanganda qaysi alkenlar hosil bo`ladi?

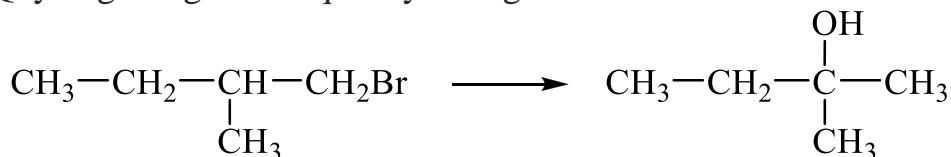


Olinadigan birikmalarni ratsional va sistematik nomenklaturaga ko`ra nomlang.

6. Quyidagi alkenlarni xona temperaturasida kaliy permanganat ishtirokida oksidlash natijasida hosil bo`ladigan birikmalarning struktura formulalarini yozib, ularni ratsional va sistematik nomenklaturaga ko`ra nomlang. a) trimetiletlen; b) simm-propil-ikkilamchibutiletlen; v) izobutiletlen; g) simmg`dimetiletlen; d) 2-metil-1-penten

7. Quyidagi alkenlar ozonlanib, ozonidlar suv ta`sirida parchalanganda nimalar hosil bo`ladi? a) simm-metilpropiletlen b) 4,4-dimetil-2-penten, v) 3,4-dimetil-3-geksen.

8. Quyidagi o`zgarishni qanday amalga oshirish mumkin?



ALKINLAR

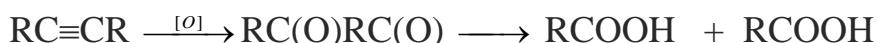
Molekulasida uch bor tutuvchi, tarkibi C_nH_{2n-2} formulaga muvofiq keladigan uglevodorodlar alkinlar deyiladi. Atsetilen uchun birikish, o`rin olish, oksidlanish, polimerlanish va izomerlanish reaksiyalari xos. Bu reaksiyalar elektrofil', nukleofil', radikal mexanizmda borishi mumkin. Atsetilen molekulasidagi uglerod atomlari o`rtasida elektron bulutning zichligi etilendagiga nisbatan ko`pligi (etilenda ikkita elektron juft, atsetilenda esa uchta) hamda π -bog` (aniqrog`i, π -molekulyar orbital) elektron bulutining yana ham katta hajmga ega bo`lgani uchun (etilenda bitta, atsetilenda esa ikkita π -bog`) atsetilenda elektrofil' birikish

reaktsiyalariga moyillik etilenga nisbatan kuchli deb o`ylash mumkin edi. Amalda esa aksincha, ya`ni alkinlar alkenlarga nisbatan elektrofil' birikish reaktsiyalariga qiyinroq, nukleofil' birikish reaktsiyalariga esa osonroq kirishadi. Chunki uch bog`dagi uglerod atomlari sr, qo`shbog`dagi uglerod atomlari esa sp^2 gibriddlangan. sp -gibriddlangan uglerod atomining elektrmanfiyligi sp^2 ga nisbatan katta bo`lgani uchun uch bog` uglerodlari o`rtadagi elektron juftlarni puxtarok ushlab turadi, ya`ni bu juftlarga elektrofil reagentning hujum qilishi qiyinlashadi. Boshqacha aytganda, elektron buluti qiyin beriladi. Alkinlardagi uglerod atomi kuchli elektromanfiy bo`lgani uchun atsetilen molekulasidagi vodorod etan va etilen molekulasidagi vodorodga nisbatan harakatchan bo`ladi. Atsetilen etan va etilenga qaraganda kuchli L'yuis kislotaladir. Shuning uchun atsetilen molekulasidagi vodorod atomini kislotalarga o`xshab metallga oson almashtirish mumkin. Alkinlardagi o`rin olish reaksiyalari ana shu vodorodning almashinishidan kelib chiqadi.

Molekulasida ham qushbog` ham uchbog` tutuvchi biron atsetilen gomologi galogenlanganda galogen qo`shbog`ga birikadi.

Alkenlar tsianid kislotani biriktirmaydi, ya`ni bu nukleofil' reaktsiyani bermaydi. Demak, nukleofil' reaktsiyalar tezlashadigan sharoitlarda (L'yuis kislotalari ishtirokida) alkinlardagi reaktsiyalar oson borishi zarur. Atsetilenga suvning, vodorod galogenidning birikish reaktsiyalari bu fikrni tasdiqlaydi.

Alkinlardagi uglerod elektromanfiy bo`lgani uchun alkinlar alkenlarga nisbatan qiyin oksidlanadi. SHunga ko`ra, molekuladagi uchbog`ni saqlab qolgan holda qo`shbog`ni oksidlash mumkin (tanlab oksidlash). Alkinlar $KMnO_4$ bilan dastlab α -diketonlar hosil qiladi. Keyin ular yana oksidlanib, kislotalarga aylanadi.



Laboratoriya ishlari

Asbob va idishlar: probirkalar, probirka tutqich, spirt lampa yoki gaz gorelkasi, asbet to`r, tomizgich voronka, yumaloq kolba (100 ml).

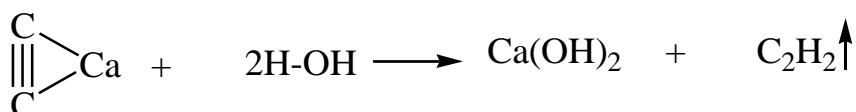
Reaktivlar: kalsiy karbid (CaC_2), fenolftalein (spirdagi 1% li eritmasi), $KMnO_4$ eritmasi (ozroq ishqor qo`shilgan 1% li eritma), bromli suv, NH_3 (kons.), $AgNO_3$ (0,1 n), $CuCl_2$ (0,1 n), HCl eritmasi (1:4 suyultirilgan), HgO , yodning ozroq ishqor qo`shilgan kaliy yodiddagi eritmasi.

1. ***Atsetilennenning olinishi va xossalari.*** (Tajriba mo`rili shkafda o`tkaziladi.) Atsetilen olish uchun ham metan yoki etilen olish asboblardan foydalanish mumkin. Bitta probirkaga $KMnO_4$ ning ozroq ishqor qo`shilgan eritmasidan, ikkinchisiga bromli suvdan 2 ml, uchinchisiga esa shuncha suv soling.

Gaz chiqarish nayi o`rnatilgan probka bilan jihozlangan katta probirkaga 3-4 bo`lak kal'tsiy karbid soling va unga 2 ml suv qo`shib, probirkaning og`zini tezda gaz chiqarish nayli probkasi bilan zich qilib bekiting. Gaz chiqarish nayining og`ziga yonayotgan gugurt cho`pini tuting. Atsetilennenning etilenga nisbatan ravshanroq alanga

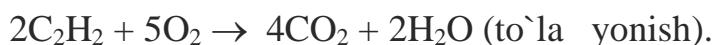
berib yonishini (nima uchun?) kuzating. Gaz chiqarish nayining uchini bromli suv solingan probirkaga tushiring va biroz kuting. eritma rangsizlanadi. So`ngra gaz chiqarish nayining uchini KMnO_4 eritmasiga botirib, uning ham rangsizlanishini kuzating. Uchinchi suvli probirkaga ham atsetilen yuboring va probirkaga KMnO_4 eritmasidan tomizing, eritma rangsizlanadimi?

Atsetilenning hosil bo`lishi:



Kal'tsiy karbid solingan probirkaga 1 tomchi fenolftalein eritmasidan tomizib, reaktsiyada haqiqatan ham kal'tsiy gidroksid hosil bo`lganini isbotlash mumkin.

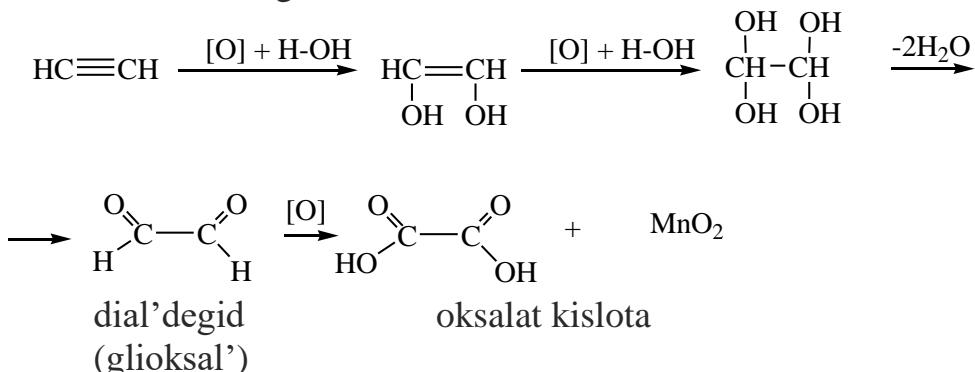
Atsetilenning yonishi:



Etilen molekulasidagiga qaraganda atsetilen molekulasida vodorod atomlari kam bo`lgani uchun atsetilen ravshan alanga berib yonadi. Bromning birikishi:



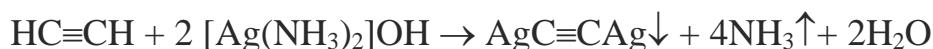
Atsetilenning KMnO_4 bilan oksidlanishi:



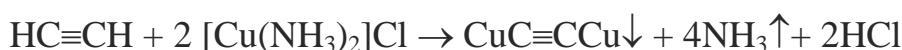
Atsetilen yuborilgan suvli probirkada KMnO_4 eritmasining rangsizlanmasligiga sabab atsetilenning suvda erimasligidir.

Atsetilen ajralib chiqishi to`xtasa, probirkaga suv yoki karbid soling.

2. Metall atsetilenidlarning hosil qilinishi va xossalari. a) Kumush oksidning ammiakdagi eritmasidan probirkaga 2-3 ml olib, eritmaga atsetilen yuboring. Oq cho`kma tushishini kuzating:

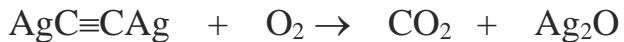


b) Probirkaga 2 ml mis(I) xloridning ammiakdagi eritmasidan* quyib unga atsetilen yuboring. Qizil cho`kma tushadi:



Eslatma. Atsetilenidlar quritilganda juda portlovchi moddalardir, ular bir oz qizdirilsa yoki biron narsa bilan urilsa tezda portlaydi. Shuning uchun ular bilan ishlashda juda ehtiyyot bo`ling.

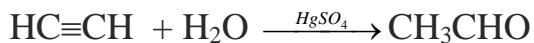
v) Kumush atsetilenid cho`kmasini ehtiyyotlik bilan fil'trlab olib suvda yuvning. Fil'trdagi nam atsetilenidni quruq fil'tr qog`oz orasiga olib quriting va kichkina kristalini asbest to`r ustiga qo`yib qizdiring. Portlash sodir bo`ladi:



Kumush atsetilenidning qolganini fil'tr qog`oz bilan birga (shuningdek mis atsetilenidni ham) 1:4 suyultirilgan xlorid kislotaga solib qo`ying. Chunki kislotalar ta`sirida atsetilenidlar parchalanadi.



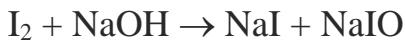
3. Atsetilenga suvning birikishi (Kucherov reaktsiyasi). Kolbagda 3-4 g kal'tsiy karbid solib, unga tomizgich voronka orqali tomchilatib osh tuzining suvdagi eritmasidan (reaksiyani sekinroq olib borish uchun) quying. Probirk A ga 0,2 g sariq simob (II)- oksid, 4 ml suv va 2 ml konts. sul'fat kislota soling. Simob oksidi kislotada erib ketsin. Probirk A ga 3 ml suv (ozroq muz qo`shilgan) solinadi. Kolbada atsetilen hosil bo`la boshlagach, probirk A ni issiq suvli stakanga botiring. Bunda hosil bo`lgan sirka al'degid haydalib, probirk A yig`gichga o`tadi.



* 1 g mis xloridni 2 ml. konts. ammiak eritmasi hamda 10 ml suvda eritib, boshqa probirkaga quyiladi va uning tagiga mis yoki mis sim bo`laklari tashlab saqlanadi. eritmaga 20% li gidroksilamin eritmasidan 2 - 3 tomchi qo`shish zarur, CHunki Si⁺ havoda oksidlanib, Si⁺² ga aylanadi. Gidroksilamin Si⁺⁺ ni Si⁺¹ gacha qaytaradi:



Yig`gich-probirkadagi suyuqlikdan olib, unga yodning ozroq ishqor qo`shilgan kaliy yodiddagi eritmasidan tomizing. Sariq rangli yodoform cho`kmasi hosil bo`lishini kuzating:



Sirka al'degidni «kumush kuzgu» reaktsiyasi yordamida aniqlash ham mumkin. Buning uchun hosil qilingan sirka al'degid eritmasidan bir necha tomchi olib, unga kumush oksidning ammiakdagi eritmasidan qo`shing. Probirkani isiting. Probirkada devorlarida yaltiroq kumush hosil bo`lishiga e`tibor bering:



Savol va mashqlar

1. Nima sababdan alkinlar nukleofil' birikish reaktsiyalariga moyil?
2. Atsetilen vodorodlarining harakatchanligi qanday tushuntiriladi?

3. Bitta idishda etilen, ikkinchisida esa atsetilen bor. Qaysi idishda nima borligini qanday usullar bilan aniqlash mumkin?

4. Quyidagi alkinlarning struktura formulalarini yozib, sistematik nomenklaturaga ko`ra nomlang: a) etilpropilatsetilen, b) metilizopropil-atsetilen, v) etilizobutilatsetilen, g) di-ikkilamchibutilatsetilen, d)uchlamchi-izoamilatsetilen.

5. Quyidagi birikmalarni Kucherov reaktsiyasi bo`yicha qaysi alkinlardan olish mumkin?



6. Quyidagi alkinlarning qaysi biri atsetilenid hosil qila oladi?

a) butilatsetilen, b) dietilatsetilen, v) 2-metilpentin-4, g) 2-metilpentin-3

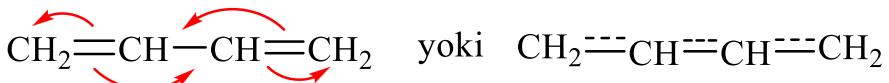
Atsetilenid hosil bo`lish reaktsiyalari tenglamalarini yozing.

7. 1,1-dibrombutan; b) 4,5-dixlor-2-metilpentan, v) 3,3-dibrom-2,2-dimetilpentan, g) 3,4-diyodgeksan, d) 4,5-dixlor-2-3-dimetilpentanlardan ishqorning spirtdagi eritmasini ta`sir ettirib, tegishli alkinlar olish reaktsiyalari tenglamalarini yozib, hosil bo`ladigan alkinlarni sistematik nomenklaturaga ko`ra nomlang.

8. Kumush atsetilenid xlorid kislota ta`sirida parchalanganda 0,9566 g AgCl hosil bo`lgan. Parchalangan monoatsetilenidmi yoki diatsetilenidmi?

ALKADIENLAR VA YUQORI MOLEKULYAR BIRIKMALAR

Alkadienlar yoki dienlar molekulasida ikkita qo`shbog` tutadigan tarkibi $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ umumiyligi formulaga muvofiq keladigan uglevodorodlardir. Qo`shbog`lar yonma-yon ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$ allen), bitta oddiy bog` orqali ajratilgan ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ butadien-1,3) yoki ikkita va undan ortiq oddiy bog` orqali ajratilgan ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ pentadien-1,4) bo`lishi mumkin. Qo`shbog`lar ikkita oddiy bog` orqali ajratilgan birikmalarning xossalari alkenlarnikiga o`xshash. Lekin qo`shbog`lar bitta oddiy bog` orqali ajratilgan (oralatma bog`lanishli) birikmalarning xossalari alkenlarnikidan farq qiladi. Ikkinchidan, bu dienlar sanoat ahamiyatiga ega. Dienlar alkenlarga nisbatan barqarordir. Butadiendagi uglerod atomlari sp^2 -gibriddlanish holatida C_1-C_2 va C_3-C_4 bog`lar sofi p-orbitallarning qoplanishidan vujudga kelgan deb qaraladi. C_2-C_3 bog`lar sr^2 -gibridd orbitallar hosil qilgan σ -bog`lardir. Lekin butadiendagi bog`lar uzunligini rentgenostruktura analizi bilan aniqlash shuni ko`rsatadiki, molekuladagi barcha C_1-C_2 , C_2-C_3 , C_3-C_4 bog`lar uzunligi oddiy va qo`shbog`lar oralig`idadir. Boshqacha aytganda, butadienda na qo`shbog`, na oddiy bog` bor. To`rtala p-orbital bir-biri bilan qoplanib, yaxlit elektron bulut (π -molekulyar orbital) hosil qiladi. Bulut zichligi molekulaning normal holatida uning hamma joyida bir xil va uglerod atomlari baravar uzoqlikda joylashgan. Bu hodisa rezonans deyiladi. elektron bulutlar zichligining bir xil taqsimlanishi sxematik punktir chiziqlar bilan ifodalanadi (B):



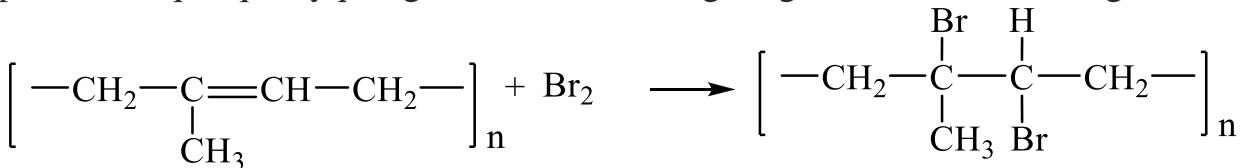
Molekulaga biror qutbli reagent ($\text{X}^+:\text{X}^-$) yaqinlashganda butadiendagi elektron bulutlarning bir tekis taqsimlanishi buzilib, bulut butunlay bir tomonga siljiydi, ya`ni butadien molekulasi qutblanadi.

Laboratoriya ishlari

Asbob va idishlar: probirkalar va probirka tutqich, gaz o`tkazish nayi, probka, suv hammomi, chinni kosacha, shisha tayoqcha, muz, qum, soat oynasi, stakan, filt'r qog`oz.

Reaktivlar: polietilen bo`lagi, rezina, kauchukning benzindagi 5% li eritmasi, bromning benzindagi eritmasi, polimetilmekrilat (tiniq organik shisha), bromli suv, benzoil peroksid yoki H_2O_2 (30%), CHCl_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, NaOH (6 n), HCl (3:1 suyultirilgan), polistirol, fenol, formalin (40%), HCl (konts.), KMnO_4 (0,1 n), H_2SO_4 (konts.)

1.Kauchuk va rezinaning xossalari. Kauchukning benzindagi 5% li eritmasini tayyorlash. Buning uchun vulkanlanmagan kauchuk og`zi zinch bekitiladigan shisha tsilindrda bir-ikki kun benzinga solib qo`yiladi. Hosil bo`lgan kolloid eritmada tajribada foydalanish mumkin. Probirkaga kauchukning benzindagi 5% li eritmasidan 2 ml quying. Unga pipetka bilan bromning benzindagi eritmasidan shuncha hajm quying. Har gal brom qo`shilgandan keyin probirkani qattiq chayqating. Brom eritmasining rangsizlanishini kuzating.



Alovida probirkaga vulkanlanmagan kauchuk va rezina bo`laklaridan solib, ustiga benzin quying. Probirka og`zini po`kak probka bilan bekitib, keyingi mashg`ulotgacha qoldiring. Keyin ularda qanday o`zgarishlar sodir bo`lganligini kuzating. Qaysisi nisbatan yaxshi erigan? Nima uchun?

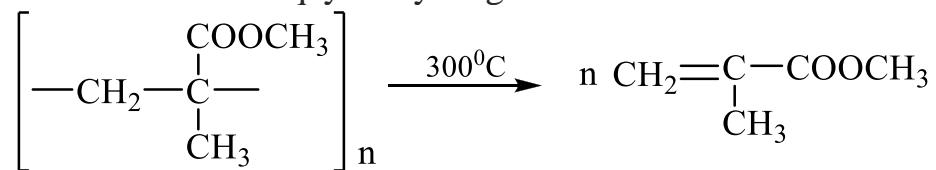
2.Polietlenning xossalari. a) Probirkaga polietilen bo`lakchasidan solib qizdiring. Avval yumshab, keyin asta-sekin suyuqlanishiga e`tibor bering. Yumshoq polimerning shaklini o`zgartirib, keyin soviting. Sovigach, uning shaklini o`zgartirishga harakat qiling. Kuzatilganlarni tushuntirib bering.

b) Polietilen namunasidan ozroq olib yoqib ko`ring, u yonadimi?

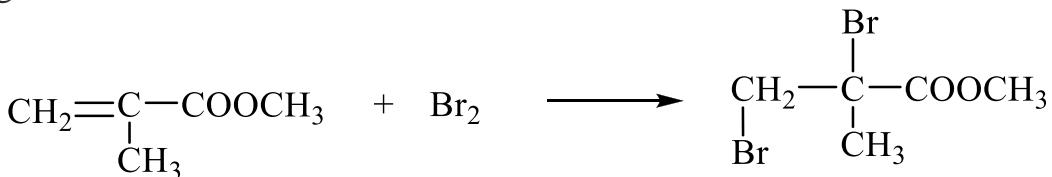
v) Ikkita probirka olib, ularning biriga bromli suv, ikkinchisiga KMnO_4 eritmasidan soling, so`ngra ularga polietilen bo`lakchalaridan tashlang. O`zgarish bo`lmasligining sababini aniqlang.

g) Xuddi shu tajribani konts. sul`fat kislota va ishqor eritmalari bilan qilib ko`ring. Keyin pintset yordamida kislota va ishqordagi polietilen bo`lagini olib, unda hech qanday o`zgarish bo`lmaganligiga ishonch hosil qiling.

3. Polimetilmekrilitning depolimerlanishi. Probirkaga organik shisha kukunidan 5–6 g solib, og`zini gaz chiqarish nayi o`rnatilgan probka bilan bekiting. Gaz chiqarish nayining uchiga yana 20–30 sm uzunlikdagi shisha nay (diametri kattaroq) ulang. Nayning ikkinchi uchini probirka –yig`gichning tubiga tushiring. Probirkani avval ehtiyyotlik bilan, keyin qattiq qizdiring. Qizdirayotganda alanga bilan probirka devorlarini aylantirib turing. Probirkadagi polimer yo`qolguncha qizdirishni davom ettiring. Yig`gichda sariq rangli suyuqlik yig`ilishiga e`tibor bering. Olinadigan metilmekrilitning miqdori 5–5,5 g. Uni tozalash uchun 98–101°C da qayta haydang:



Reaktsiya mahsulotida qo'shbog' borligini isbotlashuchun undan probirkaga ikki tomchi olib, ustiga 1 tomchi bromli suv tomizing. Bromli suvning rangsizlanishini kuzating:



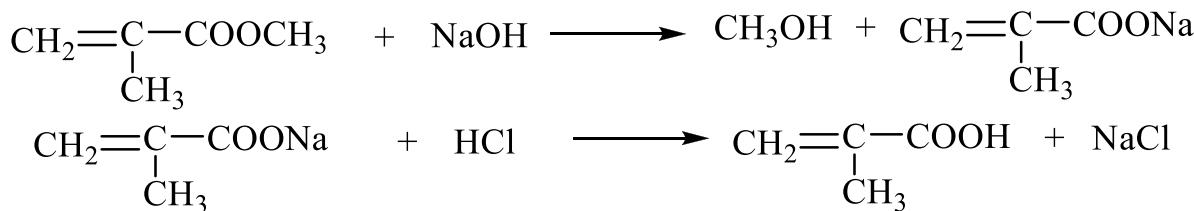
Tozalangan metilmekrilitdan keyingi tajribalarda foydalaning.

4. Metilmekrilitning polimerlanishi. Oldingi tajribada hosil qilingan metilmekrilitdan probirkaga 2–3 ml quyib olib, unga 6–9 tomchi pergidrol' (30%) yoki bir necha bo'lak benzoil peroksid³ kristallaridan solib, probirkani chayqating. Keyin bir soat davomida 100–120°C da qizdiring. Hosil bo'lgan aralashmani tez-tez aralashtirib turing. (Benzoil peroksid olingan bo`lsa, suv hammomida 80–90°C da 40–50 minut qizdirish kerak). Probirkadagi suyuqlikning quyuqlashayotganiga e`tibor bering. Qizdirish nihoyasiga etgach, probirkani soviting. Quyuq suyuqlik qattiq tiniq massaga aylanadi. Agar qattiq massa hosil bo`lmasa, probirkaga ozroq vodorod peroksid qo'shib, yana oldingi ishlarni takrorlang. SHishasimon tiniq massani probirkani sindirib ajratib olish mumkin.

a) Olingan tiniq massa (polimetilmekrilit) dan pintset bilan kichkina bir bo'lak olib, alangaga tuting. Polimetilmekrilitning suyuqlanmasdan, avval zangori rangli, keyin yorug` alanga berib yonishini kuzating.

b) Ikkita probirkaga polimetilmekrilitning kichik bo`lagidan solib, biriga benzol, ikkinchisiga xloroform qo'shib chayqating. To`la erish kuzatiladimi?

5. Metakril kislotaning olinishi va xossalari. Probirkaga 2 ml metilmekrilit olib, unga natriy gidroksidning konts. (6 n) eritmasidan 4 ml va 1 ml etil spirit qo'shing. Aralashmani chayqating va tindiring. 15–20 minutdan keyin eritmani chinni kosachaga olib, shisha tayoqcha bilan aralashtirib turgan holda quruq qoldiq qolguncha ehtiyyotlik bilan bug`lating. Qoldiqni soviting, keyin unga 3:1 nisbatda suyultirilgan xlorid kislota qo'shing (kuchli kislotali muhit hosil bo`lguncha). eritmani kosachadan probirkaga olib, bir oz tindiring. eritma yuzasida o`ziga xos xidli, moysimon suyuqlik hosil bo`lishini kuzating. Suyuqlikni pipetka yordamida ehtiyyotlik bilan ajratib olib, boshqa probirkaga soling:



³ Tayyor benzoil peroksid bo`lmasa, uni o'zingiz tayyorlang. Buning uchun katta probirkaga 8 ml suv olib, unda 1 g NaON ni eriting. Eritmani 0–5°C atrofida sovitib, aralashtirib turgan holda tomchilatib 2,5 ml vodorod peroksid (30 %) qo'shing. Temperatura 0–10°C dan oshmasin. Tushgan sariq kristallar filtrlanib, suv bilan yuviladi va ochiq havoda (qizdirmang!) quritilib tajribada foydalilanadi.

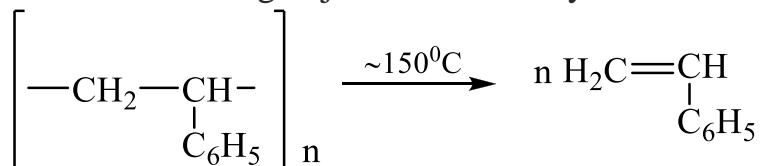


Metakril kislota ham polimerlanish xususiyatiga ega, lekin metilmetakrilatchalik oson polimerlanmaydi.

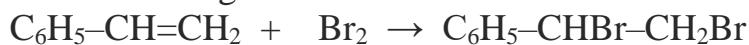
a) hosil qilingan suyuqlikdan 2-3 tomchi olib, uni muz va suv aralashmasida sovitit. Suyuqlikning kristallanishini kuzating. Chunki metakril kislota 16°C da suyuqlanadi.

b) Metakril kislotadan bir necha tomchi olib, uni 1-2 ml suvda eriting va 2 tomchi bromli suv qo'shing. Bromli suvning rangsizlanishini kuzating. Reaktsiya tenglamasini yozing.

6. Polistirolning depolimerlanishi. Gaz utkazish nayi o'rnatilgan probka bilan mahkamlangan probirkaga 6 g polistirol⁴ bo'lakchalaridan solib, gaz o'tkazish nayining oxirini probirkaga-yig'gichning tubigacha tushiring. Yig'gichni esa sovuq suvda sovitib turing. Polistirol solingan probirkani sekin qizdiring. Yig'gichga sarg`ish suyuqlik o'tishini kuzating. Polistirol solingan probirkadagi suyuqlik qorayib quyuqlashganda haydashni to`xtating. Taxminan 3 g (50%) moda hosil bo`ladi. Hosil bo`ladigan monomer, polimetilmetakrilat parchalanganda chiqadigan monomer (90%) ga nisbatan kam bo`lishi sababini tushuntiring. Yig'gich idishdagi stirolni 140–150°C da qayta haydab tozalang. Agar laboratoriyyada stirol bo`lsa, tozalashga vaqt ketkazmaslik uchun navbatdagi tajribada undan foydalanish mumkin:

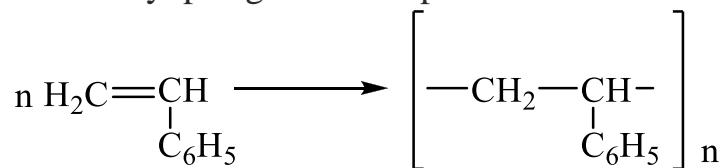


a) Probirkaga 3 tomchi stirol solib, unga 1 tomchi bromli suv tomizing. Bromli suvning rangsizlanishini kuzating.



b) 4 tomchi stirolga 2 tomchi KMnO₄ eritmasidan qo'shing, eritma rangsizlanadimi? Stirolning qolganini keyingi tajriba uchun saqlab qo'ying.

7. Stirolni polimerlash. 5-tajribada hosil qilingan stioldan probirkaga 3 ml olib, unga 9–10 tomchi vodorod peroksid (30%) qo'shing va qum hammomida eritmani sekin qaynab turadigan qilib 45-50 minut qizdiring. Probirkaning tubi qumning ichida emas, ustida tursin. Probirkani tezg`tez chayqatib turing. Probirkani qum hammomidan olib, bir oz alangaga tuting (ortiqcha monomerni bug`latib yuborish uchun). Ajralayotgan monomer probirkaga og`zida o`zg`o`zidan yonishi ham mumkin. Probirkaga sovitilganda hosil bo`lgan polistirol probirkaga ichida qotib qoladi. Polistirol shishaga mahkam yopishgani uchun probirkaga darz ketishini kuzating:



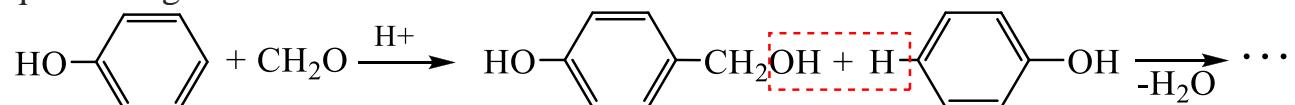
Probirkani sindirib, polistirol bo`lagidan ozgina olib benzolda eriting. eritmada 3-4 tomchi olib, soat oynasiga tomizing va benzolni bug`lating. Shishada tiniq pylonka hosil bo`lganiga ahamiyat bering. Pylonka ustiga suv quyib, bir ozdan keyin uni soat oynasidan ajratib oling. Polistirolning benzoldagi eritmasidan 0,5 ml olib, unga etil

⁴ Лабораторияда полистирол бўлмаса, розетка синифини майдалаб ишлатиш мумкин.

spirit qo'shing. Oq, yumshoq smola qo'kishiga diqqat qiling. Smoladan tayoqcha bilan olib, uning elastikligiga ishonch hosil qiling. Smolani ochiq havoda quritib, ustidan shisha tayoqcha bilan bosilsa, oq massa uvalanib ketadi. Nima uchun? YUpqa polistirol bo`lagini olib, stakandagi qaynoq suvga bir oz solib qo'ying. Polistirolning yumshash-yumshamasligi to`g`risida xulosa chiqaring. Taqqoslash uchun polietilenni ham shunday qilib ko`ring. Qaysi biri issiqqa chidamli? Polistioldan kichik bo`lakcha olib, pintset bilan ushlab olovga tuting.

Polistirol yonadimi? Nima sababdan stirolning polimerlanishi vodorod peroksid ishtirokida olib boriladi? Vodorod peroksid o`rniga benzoil peroksid ishlatish mumkinmi?

8. Fenol va formal'degidni kondensatlash reaktsiyasi. Probirkaga 2,5 g fenol, 5 ml formalin solib aralashtiring va unga chinni (qaynatgich) bo`lakchalaridan tashlab, gomogen eritma hosil bo`lguncha sekin qizdiring. Gomogen eritma hosil bo`lgandan keyin ham eritmani 1–2 minut ehtiyyotlik bilan qaynating. Aralashmaga 0,3 ml konts. xlorid kislota quying. Probirkani chayqating. Probirkaning qizib ketishiga suyuqlikning o`z-o`zidan qaynashiga, bir ozdan so`ng eritmaning loyqalanishiga va suvdan og`ir moysimon qavat hosil bo`lishiga e`tibor bering. Aralashmani yana taxminan 2 minut alangada qizdiring. SHundan keyin probirkaning ustki qismidagi loyqa suv qatlamini to`kib tashlab, probirkaga shuncha suv quyib, 2–3 minut qizdiring. Yana suv qavatini to`kib, probirka tubidagi smolani suv yuqlari bor soat oynasiga o`tkazing. Smola sovigach, uni shishadan olib fil`tr qog`oz orasida quriting. Dastlab uning yumshoqligiga, saqlanganda esa qattiqligi ortishiga dikqat qiling. Agar olingen smola qotmasa, reaktsion aralashma etarli darajada qizdirilmagan bo`ladi:



Kislota al'degidning kislrorodiga birikib, al'degidni protonlashtiradi. Natijada karbonil uglerodida elektron zichlik kamayadi va elektrofil' reagentning fenolning *o*, *p*-holatlariga hujum qilishi osonlashadi (chunki fenolda *o*, *p*-holatlarda elektron bulutlar zichligi ko`proq). Ishqorning reaktsiyani tezlashtirishi ham shunga o`xshash. Ishqor fenol bilan fenolyat hosil qiladi. Fenolyat ion $\text{C}_6\text{H}_5-\text{O}^-\text{Na}^+$ da *o*, *p*-holatlarda elektron zichlik yana ham oshgan. Unga elektrofil' reagent $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ ning hujum qilishi qulay. Ko`rinib turibdiki, polimerlanish fenolga nisbatan elektrofil', formal'degidga nisbatan esa nukleofildir.

a) Hosil qilingan smoladan kichik bo`lagini quruq probirkaga solib, probirkani gorizontal holatda tutib turib qizdiring. Smolaning suyuqlanishini kuzating. Qizdirish to`xtatilsa smola qotadi. Yana qizdirilganda u suyuqlanmasdan g`ovak massaga aylanadi (nima uchun?). Qizdirishni davom ettiring. Qanday hodisa kuzatiladi?

b) Ikkita probirkaga oz-ozdan smola solib,, biriga spirit, ikkinchisiga ishqor eritmasidan qo'shib qizdiring. Har ikkala holda ham smolaning erishini kuzating. Polimerlanish mahsulotlarining tuzilishi fenol yoki formal'degidning bittasi ko`p, ikkinchisi kamroq olinishiga bog`liqmi?

Savol va mashqlar

1. Rezonansning molekulani barqaror qilishiga sabab nima?
2. Nima uchun butadienda normal 1,2 va anomal 1,4 birikish kuzatiladi?
3. Dien sintezining sanoatda qanday ahamiyati bor?
4. Allen molekulasining fazoviy tuzilishini tushuntirib bering.
5. Alkenlar bilan dienlar ximiyaviy xossalardagi eng muhim farq nimada?
6. Quyidagi dienlarning struktura formulalarini yozing: a) propadien; b) geksadien-2,4; v) geksadien-1,5; g) 2,3-dimetilbutadien-1,3. Bularning qaysilari oralatma bog`lanishli?
7. Izoprenga, 2,3-dimetilbutadien-1,3 ga bir molekula bromning birikishi reaktsiyalarini yozib, hosil bo`lgan birikmalarni ratsional va sistematik nomenklaturaga ko`ra nomlang.
8. Butan, 2-metilbutan va 2,2-dimetilbutan degidrogenlanganda qaysi dienlar hosil bo`ladi? Bularning qaysi biridan dien oson hosil bo`ladi?
9. Nima sababdan polimerlar bir xil temperaturada emas, muayyan temperaturalarda suyuqlanadi?
10. Poliamid (neylon)- tolalar qaysi monomerlardan olinadi?
11. Ba`zi polimerlar qizdirilganda qaytar, boshqalari qaytmas xossalarga ega bo`ladi. Buning sababini tushuntiring.
12. Stereoregulyar kauchuklar deb nimaga aytiladi?
13. Telomerlar nima?
14. Radikal, anion va kation polimerlanishda zanjirning uzilishi qanday sodir bo`ladi?

GALOGENALKANLARGA XOS REAKSIYALAR

Alkanlardagi bir yoki bir nechta vodorod atomi o'rnini galogen olishidan hosil bo'lgan birikmalar *galogenalkanlar* deyiladi.

Uglerod-galogen ($C-X$) bog' qutbli bo'lgani uchun galogenalkanlarning kimyoviy xossalari alkanlarnikidan keskin farq qiladi. Galogenalkanlar uchun radikal emas, ionli reaksiyalar (geterolitik uzilish) xosdir. Galogenalkanlar reaksiyalarini uchta gruppaga ajratish mumkin:

I. O'rin olish, II. Ajralish, III. Metallar bilan bo'ladigan reaksiyalar.

O'rin olish reaksiyaları. Molekulaning musbat zaryadlangan qismiga «hujum» qiladigan reagentlar **nukleofillar**, bunday ta'sirlashish esa **nukleofil reaksiyalar** deyiladi. Galogenalkillar uchun nukleofil reaksiyalar xos. O'zida umumlashgan elektron juft tutuvchi atom va gruppalar yoki neytral molekulalar, shuningdek manfiy ionlar nukleofillarga kiradi. Atom yoki grupper o'z juftini qancha oson bersa, ya'ni elektron juft tutuvchi atom qancha kam elektromanfiy bo'lsa, shuncha kuchli nukleofil bo'ladi:



Alkil gruppera (R) elektron bulutini kislorod tomon siljitadi (+ I effekt) va nukleofillik ortadi. Shunga uxshash $I^- > Br^- > Cl^- > F^-$ -o'rinnlidir. Galogenalkillarda vodorod emas, balki galogen almashinadi. Bu reaksiyalar ikki xil S_N1 va S_N2 mexanizmda borishi mumkin. S—o'rin olish, N—nukleofil so'zlarining bosh harflari, raqamlar esa reaksiyaning monomolekulyar va bimolekulyar ekanligini ko'rsatadi.

Birlamchi galogenalkanlarda S_N2 , uchlamchilarda esa S_N1 mexanizmda boradi. Karbokation oson hosil bo'lganda va uning barqarorligini ta'minlovchi faktor (qayta gruppalanishlar) lar mavjud bo'lsa, S_N1 mexanizm ustunlik qiladi. Qayta gruppalanish natijasida birlamchi karbokation uchlamchiga aylanishi mumkin. Odatda qayta gruppalanish vodorod atomi yoki metil gruppasining bir juft elektroni bilan siljishidan vujudga keladi. S_N2 reaksiyalarda qayta gruppalanish sodir bo'lmaydi. Bundan tashqari, qaysi reaksiyaning ustunlik qilishi erituvchining qutbliligiga hamda ajralayotgan gruppera / X^- / ning tabiatiga bog'liq. Erituvchi qutbli bo'lsa, u substratning $RX \rightarrow R^+ + X^-$ kabi karbokationga aylanishini tezlashtirgani uchun S_N1 reaksiya osonlashadi. Nukleofilning konsentratsiyasi qancha katta bo'lsa, S_N2 ustunlik qiladi. Chunki, S_N1 reaksiya faqat substrat, S_N2 bo'lsa ham substrat; ham reagent

konsentratsiyalariga to'g'ri proporsionaldir. S_N1 va S_N2 yo'naliishlarni reagent va chiqib ketuvchi gruppating tabiatini ham belgilaydi. S_N1 o'rinni olish reagent (nukleofil) tabiatiga bog'liq emas. S_N2 o'rinni olish esa bog'liq bo'lib, reagentning nukleofilligi oshsa, reaksiya tezlashadi. Nukleofillik kuchi asoslik kuchiga to'g'ri proporsional deyish mumkin.

Reaksiya tezligi unda ishtirok etayotgan moddalardan faqat bittasining konsentratsiyasiga bog'liq bo'lsa, bunday reaksiyalarni birinchi tartibli (monomolekulyar), har ikkalasining konsentratsiyasiga bog'liq holda o'zgarsa, ikkinchi tartibli (bimolekulyar) deyiladi. S_N1 reaksiya ikki, S_N1 bo'lsa bir bosqichda ketadi.

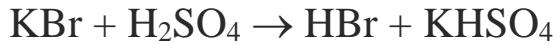
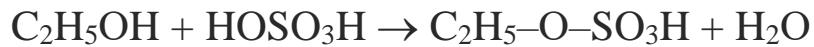
Laboratoriya ishlari

Asbob va idishlar: qisqich va katta probirkalar, gaz gorelkasi yoki spirt lampa, pipetka, ajratgich voronka, chinni xovoncha, 100 ml sig'imli yumaloq kolba, uch teshikli nasadka, sovitkich, probirka, shisha tayoqcha, suv hammomi, mikroskop, buyum oynasi, qisqich (zajim).

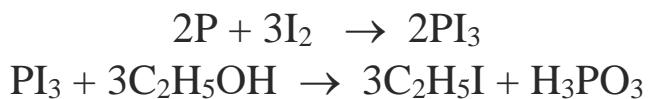
Reaktivlar: xloroform, mis sim yoki plastinka, natriy metali, HNO_3 eritmasi (0,1 n), distillangan suv. $AgNO_3$ eritmasi (0,1 n), C_2H_5OH , H_2SO_4 konts., qattiq KBr yoki NaBr, yod (kristali), kukun xolidagi qizil fosfor, osh tuzi (kukuni), xlorli ohak ($CaOC_2$, qattiq tuz), 0,1 n KI, kraxmal eritmasi, $NaOH$ ning 0,2 va 2 n eritmasi, 2 n NH_3 , 0,1 n $KMnO_4$, yodning kaliy yodiddagi eritmasi, polivinilxlorid smola.

1. **Etil bromidning olinishi.** Gaz chiqarish nayi o'rnatilgan katta probirkaga 1 ml spirt va aralashtirib turgan holda shuncha miqdor konsentrangan sulfat kislota soling. Aralashma sovitilgach, unga 1 ml distillangan suv va chayqatib turib sekinlik bilan 1 g kaliy bromid ($NaBr$ olsa ham bo'ladi) qo'shing. Probirkani shtativga qiya holda mahkamlab, gaz chiqarish nayini probka bilan probirka og'ziga o'rnating. Nayning ikkinchi uchini suv solingan probirkaga tushiring, probirkani esa sovuq suvli yoki muzli stakanga solib quying. Aralashmani ehtiyyotlik bilan qizdirishni davom ettiring. Hosil bo'lgan etil bromid haydalib, probirkadagi suv ostida yig'ilishiga e'tibor bering. Etil bromid ustidagi suv qatlamini pipetka bilan olib tashlang va probirkaga yana 1-2 ml suv solib chayqating. Tingach, suv va etil bromidni ajratish voronkasida ajrating. Haqiqatan ham galogenalkan hosil bo'lganligini Beylshteyn yoki Stepanov reaksiyasi yordamida sinab ko'ring. Olingan etil bromidni tarozida torting

va nazariy olinganga nisbatan necha protsent mahsulot hosil bo'lishini hisoblab toping. ($d_{96\%}$ spirt = 0,78 g/ml).

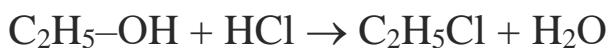


2. Etil yodidning olinishi. Kolbaga 1,4 g qizil fosfor va 5 g (6,5ml) etil spirt soling. Alovida probirkada 14 g (havonchada maydalangan) yod o'lchab oling. Kolbani muzli suv bilan sovitib turib, sovitgichni suvga ulang va ustki probirkani ochib, 15-20 minut davomida oz-ozdan olingen yodni tashlang. Har gal probirkani zikh bekitishni unutmang. Hamma yod qo'shib bo'lingandan keyin muzli suvni olib, issiq suv hammomida (90-100°) aralashmani qaynatib yarim soatcha qizdiring, keyin esa soviguncha kuting. Bir teshikli nasadkani ikki teshikliga almashtirib (probirkka shlifli bo'lsa, nasadkani almashtirishning hojati yo'q), kolbani gorelka alangasida ehtiyyotlik bilan qizdirib, aralashmani haydang. Etil yodid yig'iladigan probirkaga qo'ng'ir rangli suyuqlik tushishini kuzating. Hosil qilingan moddani tozalashga zaruriyat bo'lsa, uni ajratish voronkasida dastlab suyultirilgan ishqor eritmasi bilan (qo'ng'ir rang yo'qoladi), keyin suv bilan asta-sekin chayqating. Etil yodid suvdan og'ir bo'lgani uchun aralashmaning pastki qatlamida bo'lishini esda tuting:



Ushbu reaksiyada nima uchun nukleofil reagent sifatida H : I ($NaI + H_2SO_4$) dan foydalanib bo'lmaydi?

3. Etil xlorid hosil qilish. Probirkaga ozroq maydalangan osh tuzi olib, ustiga 5 tomchi etil spirt va shuncha konsentrangan sulfat kislota soling va gaz gorelkasi alangasida yoki spirt lampada qizdiring. Vaqt-vaqt bilan probirkka og'zini alangaga tutib ko'ring (yoki gugurt chaqib tekshiring). Probirkka og'zidan chiqayotgan etil xlorid ko'k alanga berib yonadi. Etil spirt o'rniga metil spirt olib, metil xlorid hosil qilish mumkin. Metil xlorid yonganda atrofi yashil hoshiyali sariq alanga hosil bo'ladi:



Reaksiya mexanizmini yozing (etil bromidning olinishiga qarang)-
Nima uchun etil bromid va etil yodidlar suyuqlik, etil xlorid esa gaz?

4. ***Yodoformning olinishi.*** Probirkaga 0,5 ml etil spirt, yodning kaliy yodiddagi eritmasidan 2 ml va 2 ml o'yuvchi natriy (2 n) quying. Aralashmani qizdiring (qaynab ketmasin, chunki yuqori haroratda yodoform ishqor bilan parchalanadi).

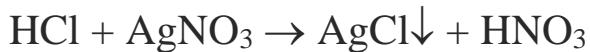
Probirkadagi eritmaning loyqalanishiga e'tibor bering. Agar loyqa erib ketsa, qaynoq eritmaga yana 5-7 tomchi yod eritmasidan qo'shib probirkani soviting. Yodoformning to'q sariq kristallari cho'kishini kuzating. Kristallar shaklini mikroskopda ko'ring.



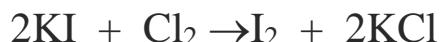
Yuqoridagi ma'lumotlar asosida yodoform olish reaksiyasi mexanizmini yozing.

5. ***Xloroformning tozaligini tekshirish.*** Xloroform saqlanganda parchalanishi natijasida unga vodorod xlorid va erkin xlor aralashgan bo'lishi mumkin.

a) Vodorod xloridni aniqlash. Probirkaga 3 tomchi xloroform, 5 tomchi distillangan suv va 2 tomchi kumush nitrat eritmasidan qo'shing. Oq cho'kmaning hosil bo'lishi xloroformda vodorod xlorid borligini ko'rsatadi:



b) Erkin xlorni aniqlash. Probirkaga 3 tomchi xloroform, 5 tomchi distillangan suv va bir tomchi kaliy yodid eritmasidan quyib, aralashmani yaxshilab chayqating. Xloroform qavatining pushti ranga kirishi erkin yod hosil bo'lganini bildiradi (yodning xloroformdagi eritmasi pushti rangli). Yodni yana bir tomchi kraxmal eritmasi qo'shib ham bilib olish mumkin. (Qanday rang hosil bo'ladi?)



Xloroform havoda nur va kislород ta'sirida qisman oksidlanib, fosgen (COCl_2) hosil qiladi. U holda xloroformni qanday idishda saqlagan ma'qul?

Savol va mashqlar

1. Nima uchun galogenalkillardagi o'r'in olish reaksiyalari alkanlardan farq qilib, ionli mexanizmda boradi?
2. S_N1 va S_N2 mexanizmlarni va ularning fazoviy kechishini tu-shuntiring.
3. Bitta idishda metil, ikkinchisida etil, uchinchisida esa propil bromid bor. Qaysi idishda nima borligini qanday aniqlash mumkin?
4. Quyidagi birikmalarning struktura formulalarini yozing: 4-brom-2-metilbutan; 1-yod-2,3-dimetilbutan; 2-xlor-2,3-4-trimetilgeptan; metiletibrommetan; metildiizopropilxlormetan. Bularning qaysisi birlamchi, qaysisi ikkilamchi va uchlamchi galogenalkillarga kiradi?
5. 2-xlorbutan, 3-brom-2-metilgeksan, 2-yodgeptanlar ishqorning spirtdagi eritmasi bilan ishlanganda hosil bo'ladigan to'yinmagan uglevodorodlarning formulalarini yozing va sistematik nomenklatura bo'yicha nomlang.
6. Nima sababdan S_N1 va S_N2 reaksiyalarda hosil bo'ladigan oraliq karbokation va kompleksdagi uglerod trigonal gibridlanishga moyil?
7. S_N1 va S_N2 reaksiyalarga erituvchi bilan reagentning tabiatini qanday ta'sir qiladi?

**SP³ –GIBRIDLANGAN UGLEROD ATOMI TUTGAN
BIRIKMALARDA BORADIGAN NUKLEOFIL ALMASHINISH
REAKSIYALARIGA OID SINTEZLAR**

DINITROSELLYULOZA SINTEZI

Reaktivlar. 2,5 g sellyuloza (filtr qog'oz yoki gigroskopik paxta), 12,5 g nitrat kislota ($\rho=1,4$), sulfat kislota ($\rho=1,84$), etil spirt.

100 ml sig'imli stakanga 12,5 ml konsentrangan nitrat kislota quyiladi va ehtiyotlik bilan aralashtirib turgan holda 17,5 ml konsentrangan sulfat kislota qo'shiladi. Filtr qog'oz yaxshilab eziladi (yumshaguncha), kichkina bo'lakchalarga bo'linadi va 2,5 g tortib olib oz-ozdan kislota aralashmasiga solinadi (to'la botguncha). Reaksiyon aralashmaning harorati 35°C dan oshmasligi kerak. Sellyuloza taxminan 1 soat davomida kislota aralashmasi bilan ishlanadi (doimo aralashtirib turish kerak). Reaksiya nihoyasiga etgach kislota aralashmasi dekantatsiya usuli bilan 250 ml suv solingan stakanga quyiladi, reaksiya mahsulotiga esa tezda suv quyiladi va katta (sig'imi 2 litr) stakanga quyiladi. Unga oldindan 1,5 l suv quyib qo'yiladi. Dinitrotsellyulozani suvdan yaxshilab yuvib, 50-100 ml sig'imli stakanga olinadi va 4 marta etil spirt (har porsiyasi 15-20 ml dan) bilan yuviladi, keyin Byuxner voronkasida filtrlab, havoda quritiladi. Uning unumi 3 g ga yaqin.

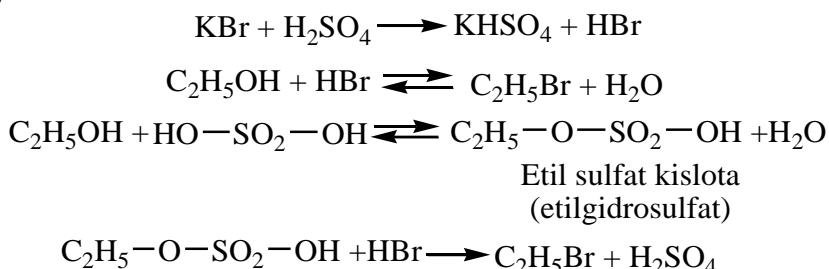
Dinitrotsellyuloza rangsiz amorf massa, ko'pgina organik erituvchilarda (atsetonda, murakkab efirda, 2:3 nisbatdagi etil spirt va dietil efir aralashmasida) eriydi.

Sifat reaksiysi. *Selluloidning olinishi.* 2,5 g dinitrat sellyulozasi chinni hovonchaga solib, etanol bilan namlanadi va ustiga 1 g kamfora qo'shiladi. Aralashma hovonchada tolasimon ko'rinishini yo'qotib, bir xil massaga aylanguncha maydalanadi. Undan plitkalar tayyorlab, quritish shkafida 35-40°C da quritiladi.

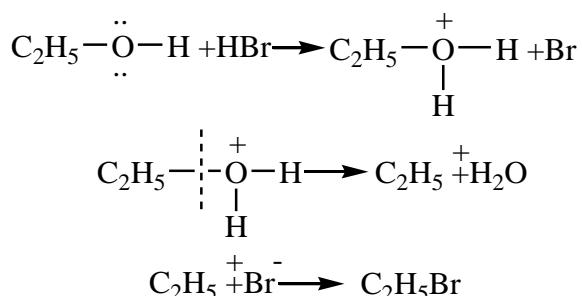
SP²-GIBRIDLANGAN UGLEROD ATOMI TUTGAN BIRIKMALARDA BORADIGAN NUKLEOFIL ALMASHINISH REAKSIYALARIGA OID SINTEZLAR ETIL BROMID SINTEZI

Formulasi: C₂H₅Br

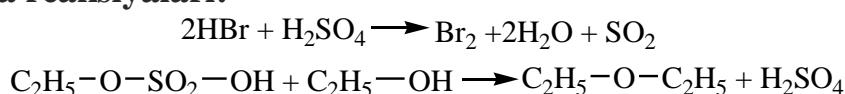
Asosiy reaksiyalari:



Reaksiya mexanizmi:



Qo'shimcha reaksiyalari:



Reaktivlar: 30 ml etil spirt (95 %), 25 g kaliy bromid, sulfat kislota ($d = 1,84$ g/ml).

Sig'imi 250 ml bo'lgan tubi yumaloq kolbaga 30 ml konsentrangan sulfat kislota quyiladi va unga tezlik bilan aralashtira turib 30 ml etil spirt qo'shiladi. Aralashma xona haroratigacha sovitiladi va ehtiyyotkorlik bilan unga (tashqaridan doimo kolbani sovitib turgan holda) 20 ml muzli suv, keyin 25 g maydalangan kaliy bromid qo'shiladi. Reaksiyon aralashmali kolba egik shisha nay yordamida yaxshi ishlaydigan, alonj o'rnatilgan sovitgichga ulanadi. Alonjning uchi yig'gich kolbadagi muzli suvning ichiga 1–1,5 sm tushiriladi. Yig'gich kolba esa muzli hammomda sovitib turiladi. Reaksiyon aralashma qum yoki havo hammomida yig'gich kolba tubiga yog'simon modda yig'ila boshlanguncha kuchli alangada qizdiriladi. Agar kolbadagi reaksiyon aralashma ko'piklashsa, qizdirish qisqa vaqtga sekinlashtiriladi. Haydash jarayonida yig'gich kolbadagi suv alonjga ko'tarilishi mumkin. U vaqtida alonjning uchi biroz suyuqlikka tegib turadigan yoki alonjni bir tomonga bursa bo'ladigan qilib yig'gich kolba biroz pastga tushiriladi.

Reaksiya tamom bo'lgandan keyin yig'gich kolbadagi modda ajratgich voronkaga quyiladi va etil bromid (pastki qavat) 100 ml hajmli konussimon kolbaga ajratib olinadi. Kolba muzli suv (yaxshisi tuzli qor) bilan sovitiladi va idish tubida alohida qavat hosil bo'lib ajralguncha etil bromidga ehtiyyotlik bilan tomizgich voronka orqali

konsentrangan sulfat kislota tomiziladi. Etil bromid tarkibidagi dietil efir va etanolni yo‘qotish va uni quritish uchun unga sulfat kislota qo‘shiladi. Bu jarayonda issiqlik ajralib chiqadi. Shuning uchun oson uchuvchan etil bromidni yo‘qotmaslik maqsadida etil bromidga sovitib turgan holda sulfat kislota qo‘shiladi. Aralashma quruq ajratgich voronkada ajratiladi va kichik alanga bilan qizdiriladigan suv hammomida etil bromid haydaladi. Yig‘gich kolba muzli suvda sovitiladi. Etil bromid 35–40°C harorat oralig‘ida haydaladi, asosiy massa esa 38–39°C da haydaladi. Tozalanmagan etil bromid tarkibida brom (qo‘srimcha modda) qo‘silmasi bo‘lgani uchun u sariq rangli bo‘ladi. Etil bromidning unumi 20 g.

ETILATSETAT SINTEZI

Reaktivlar. 20 ml muz sirka kislota, 22,5 ml etil spirt, sulfat kislota(d~1,84), natriy karbonat, kalsiy xlorid.

100 ml sig’imli Vyurs kolbasiga 2,5 ml etil spirt quyib, ustiga ehtiyyotlik bilan aralashtirib turib, 2,5 ml konsentrangan sulfat kislota qo‘shiladi. Shundan keyin kolbaga oqimi pastga qiya qilib suvli sovutgich ulanadi. Tomizgich voronkali probka bilan kolba og‘zini berkitib, kolba moy hammomida 140°C gacha qizdiriladi (termometr hammom ichiga tushib turishi kerak). Qizdirilgan suyuqlikka asta sekin tomizgich voronka orqali 20 ml etil spirt, 20 ml muz sirka kislota aralashmasi 2 soat davomida qo‘shiladi va 140°C da hosil bo‘layotgan etil atsetat haydaladi (yuqori haroratda qo‘srimcha modda dietil efirining hosil bo‘lishi ko‘payadi). Reaksiya tamom bo‘lgandan keyin tarkibida sirka kislota qo‘silmasi bor distillat natriy karbonatning konsentrangan eritmasi bilan neytrallanadi. Natriy karbonat eritmasi asta sekin shisha tayoqcha bilan suyuqlikni aralashtirib turib qo‘shiladi (CO_2 gazining ajralib chiqishi natijasida aralashma ko‘piradi). Aralashmaning efir qismiga tushirilgan ko‘k lakkus qog’oz qizarguncha soda eritmasi qo‘shiladi. Sirka etil efir pastki suv qavatidan ajratgich voronka yordamida ajratiladi va u kalsiy xloridning to‘yingan eritmasi (8 ml suv, 8 g kalsiy xlorid eriydi) bilan chayqatib aralashtiriladi. Efirni ajratib kalsiy xlorid bilan quritiladi va suv hammomida haydaladi 71–75°C sirka etil efir, etanol va suvdan iborat azeotrop aralashma haydaladi. 75–78°C da toza sirka etil efir haydaladi. Uning unumi 20 g.

Sirka etil efir (etilatsetat) – xushbo'y hidli rangsiz suyuqlik. Efir, etanol, xloroform, benzol bilan aralashadi, suvda kam eriydi. Molekulyar massasi 88,10; suyuqlanish harorati – 83,6⁰C; qaynash harorati-77,15⁰C; d²⁰₄=0,901; d²⁰_D=1,3724.

Etil atsetat etanol va suv bilan quyidagi azeotrop aralashmalar hosil qiladi: a) 91,8% etil atsetat va 8,2 % suv, 70,4⁰C da qaynaydi; b) 83,2% etil atsetat, 9 % etanol va 7,8 % suv, 70,3⁰C da qaynaydi; v) 69,2 % etil atsetat va 30,8 % etanol 71,8⁰C da qaynaydi.

Sifat reaksiyasi. Gidroksamli namuna. Murakkab efirlar gidroksilamin bilan reaksiyaga kirishib, temir (III) xlorid tasirida rangli birikmalar beradigan gidroksam kislotalar hosil qiladi:

Xlorangidridlar, angidridlar va boshqalar ham gidroksamli namuna hosil qiladi.

Probikaga 2-3 tomchi murakkab efir quyib ustiga gidroksilamin xloridning metil spirtidagi to'yingan eritmasidan 2 tomchi qo'shiladi va 1 minutcha qo'yib qo'yiladi. So'ngra kaliy gidroksidning spirtdagi to'yingan eritmasidan 1 tomchi qo'shib, qaynagunicha ehtiyyotlik bilan qizdiriladi. Aralashma sovitilgandan keyin 3-5 tomchi 1 n xlorid kislota eritmasidan qo'shib, muhit kislotali bo'lguncha unga 1 tomchi 3 % li temir(III)-xlorid eritmasidan qo'shiladi. Pushti, qizil yoki binafsha rang hosil bo'ladi.

ETILBENZOAT SINTEZI

Reaktivlar. 10 g benzoy kislota, 33 ml absolyut etil spirt, sulfat kislota ($d \sim 1,84$), natriy karbonat, kalsiy xlorid.

Tubi yumaloq 100 ml sig’imli kolbaga 10 g benzoy kislota, 33 ml absolyut etil spirt va 1 ml konsentrangan sulfat kislota solinadi. Aralashma yaxshilab aralashtiriladi. Kolbaga xlor kalsiyli naycha o’rnatilgan qaytarma sovitgich ulanadi. Kolba qaynab turgan suv hammomida 4 soat davomida doimo aralashtirib turgan holda qizdiriladi. Keyin sovitgich pastga qiya qilib ulanadi va reaksiyaga kirishmay qolgan etil spirt haydaladi. Qoldiq sovitilib, unga 80 ml sovuq suv quyiladi va qattiq natriy karbonat bilan neytrallanadi. Natriy karbonat kuchsiz ishqoriy muhit (lakmus bo'yicha) hosil bo'lguncha oz-ozdan qo'shiladi. Aralashmaga natriy karbonat qo'shilganda reaksiyaga kirishmay qolgan benzoy kislota tuzga aylanadi, yani benzoy kislotaning natriyli tuzi hosil bo'ladi. Bu tuz aralashma dietil efir bilan ekstraktsiya qilinganda efirga o'tmaydi. Ikki fazali aralashma ajratgich voronkaga quyiladi va benzoyetil efir 3-4 marta dietil efir bilan (15 ml dan) ekstraktsiya qilinadi. Efir so'rimlarini qo'shib, kalsiy xlorid bilan quritiladi. keyin eritma Vyurs kolbasiga quyiladi, dietil efir suv hammomida haydaladi. Kolbani quriguncha artib sovitgichni havo sovitkichiga almashtirib, benzoyetil efir haydaladi. $210-214^{\circ}\text{C}$ da qaynaydigan fraksiya yig'ib olinadi. Benzoyetil efirning unumi 11 g.

Benzoyetil efini vakuumda haydash tavsiya etiladi.

Benzoyetil efir (etyl benzoat, etilbenzoilkarboksilat) – meva hidini eslatuvchi rangsiz suyuqlik, dietil efir bilan aralashma etanol va xloroformda eriydi, suvda deyarli erimaydi (100 g suvda 0,08 g eriydi). Molekulyar massasi 150,18; suyuqlanish harorati - $34,6^{\circ}\text{C}$; qaynash harorati $212,6^{\circ}\text{C}$; d 1,047; 1,3200.

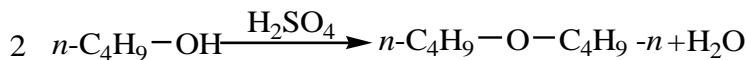
Sifat reaksiyasi. Benzoyetil efining gidrolizlanishi. Kichkina, tubi yumaloq kolbaga 1 ml benzoyetil efir va 20 ml 10 protsentli kaliy gidroksid eritmasi hamda qaynatgich solib, aralashmani asta-sekin efining moysimon qatlami yo'qolguncha (30 min) qizdiriladi. Keyin eritmaga suyultirilgan xlorid kislota qo'shib, kislotali muhitga keltiriladi. Kolba muzli suv bilan sovitilganda benzoy kislota kristallga tushadi.

**SPIRTLARDA BORADIGAN NUKLEFIL ALMASHINISH
REAKSIYALARI**
Dibutil efir

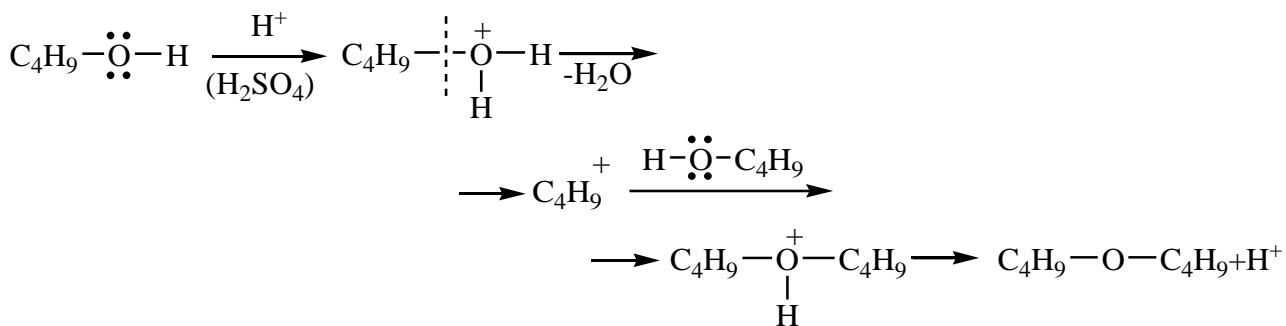
Formulasi:



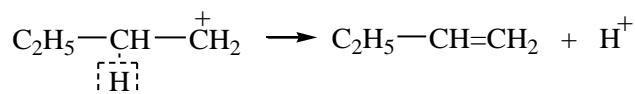
Asosiy reaksiyasi:



Reaksiya mexanizmi:



Oddiy efirlarni olishda qo'shimcha mahsulot sifatida alkenlar hosil bo'ldi:



Qo'shimcha reaksiyalar sifatida polimerlanish, sulfat kislotani SO_2 gacha qaytarilishi ham sodir bo'ldi.

Reaktivlar: 25 ml *n*-butil spirt, sulfat kislota ($d=1,84\text{g/ml}$), natriy gidroksid, kalsiy xlorid.

100 ml sig'imli, tubi yumaloq kolbagaga 25 ml *n*-butil spirt quyiladi, yaxshi aralashtirib turib, asta-sekin 2,8 ml konsentrangan sulfat kislota qo'shiladi va hosil bo'lgan aralashmaga bir tomoni kavsharlangan shisha kapillyar tashlanadi. Kolbagaga ikki shoxli forshtoss o'rnatib, bitta shoxiga tomizgich voronka, ikkinchisiga esa "lovushka" orqali qaytarma sovitgich ulanadi va 140–145°C da (hammomga termometr o'rnatish lozim) moy hammomida qizdiriladi. Aralashma bir tekis qaynashi lozim, u qizdirilganda butilen, butilenning polimerlanish mahsulotlari, oltingugurt (IV) oksid hosil bo'lib, ko'mirlanish ham sodir bo'ldi. Vaqt-vaqt bilan "lovushka"dagi distillyat ajratgich voronkaga quyiladi. Pastki qavat (suvali) o'lchagich silindrga quyiladi, ustki qavat esa yana ajratgich voronkaga va tomchilatib qaytadan reaksiyon kolbagaga quyiladi. Oldin ikki komponent (*n*-butil spirt – suv) dan iborat aralashma, keyin esa uch komponent (*n*-butil spirt–suv–dibutil efir)dan iborat aralashma haydaladi. Ikki komponentli aralashmaning qaynash harorati 93,5°C, uch komponentli aralashmaniki esa 91°C dir. Ajralib chiqayotgan suvning miqdori tenglama bo'yicha hisoblangandagi miqdorga taxminan to'g'ri kelganda (taxminan 3,5–4 soatdan keyin) aralashmani qizdirish to'xtatiladi. Kolbadagi aralashma sovitilib, ajratgich voronkaga quyiladi va natriy gidroksidning 3N eritmasi bilan yuviladi. Suvning muhiti ishqoriy bo'lguncha yuvish davom ettiriladi (lakmus qog'izi bilan aniqlanadi). Keyin efir qavati ikki marta suv (15 ml dan) va osh tuzining to'yingan eritmasi (12 ml) bilan yuviladi. Yuvilgan dibutil efir kalsiy xlorid

bilan quritiladi, deflegmatori uncha katta bo‘lmagan kolbaga buklangan filtr orqali filtrlab o‘tkaziladi va haydaladi, 141–144°C da qaynaydigan fraksiya yig‘iladi. Efir oxirigacha haydalmaydi, chunki oddiy efirlar havo kislorodi bilan reaksiyaga kirishib, portlovchi gidroperoksidlar hosil qilishi mumkin. Dibutil efirning unumi 10 g.

Butil efir (dibutil efir, 1–butoksibutan) – rangsiz suyuqlik, etanol va efir bilan aralashadi, suvda erimaydi. Molekulyar massasi 130,23 g/mol; suyuqlanish harorati – 98°C; qaynash harorati 142,4°C; $d_{4}^{20}=0,7688$; $n_{D}^{20}=1,3992$.

Sifat reaksiyasi. Oddiy alifatik efirlar sovuq konsentrangan sulfat va xlorid kislotalarda erishi bilan ($R-O-R$) fenollarining oddiy efirlaridan ($Ar-O-R$) farq qiladi. Bu oddiy alifatik efirlarning kislotalar bilan oksoniy tuzlar hosil qilishiga bog‘liqdir.

Ikkita probirka olib, biriga 2 ml konsentrangan sulfat kislota, ikkinchisiga 2 ml konsentrangan xlorid kislota quyiladi. Probirkalar muzli yoki qorli suvda sovitiladi. Keyin ehtiyyotlik bilan chayqatib turib, tomchilatib, har biriga 1 ml dan oldindan sovitib qo‘yilgan efir qo‘shiladi. Gomogen eritmalar hosil bo‘lishi kuzatiladi.

Mavzuga oid masala va mashqlar

1. 2–propanol va boshqa reaktivlardan foydalanib, a) 1,2–dixlorpropan, b) 2,2–dixlorpropan, d) 1–xlorpropen, e) 2–xlor–propenni sintez qiling.

2. Izopentanga xlor ta’sir qilinganda hosil bo‘ladigan barcha monoxlorli hosilalarning formulasini yozing va nomlang.

3. Normal propilxlorid va a) o‘yuvchi kaliyning sipirtdagi eritmasi, b) o‘yuvchi natriyning suvdagi eritmasi, d) natriy, e) magniy efir, f) natriy yodid (atsetonda), g) ammiak, h) kumush atsetat orasidagi reaksiya tenglamalarini yozing va hosil bo‘ladigan asosiy organik moddalarni nomlang.

4. C_4H_9Br tarkibli barcha izomer brombutanlarni S_N1 reaksiyalarga kirishish qobiliyatining oshib borishi tartibida joylashtiring.

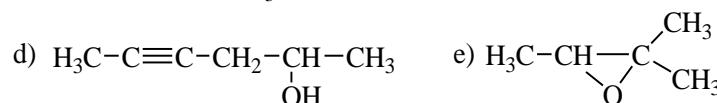
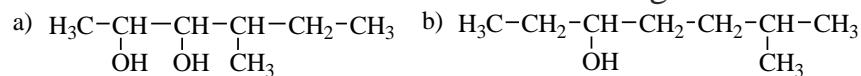
5. Izobutil xlorid, bromid va yodidlarni oson gidrolizlanishi tartibida joylashtiring.

6. a) 1–brompentan, b) 2–brompentan, d) 2–brom–2–metilbutan, e) 1–brom–2–penten, g) metil bromidni S_N1 reaksiyalariga kirishish qibiliyatining oshib borishi tartibida joylashtiring.

7. 2–bromoktan gidrolizlanganda gidroksil ionlarning konsentratsiyasi katta bo‘lsa S_N2 reaksiya, kichik bo‘lsa S_N1 reaksiya boradi. Qaysi reaksiyada 2–bromoktanning konfigu-rasiyasi o‘zgaradi va qaysi birida 2–bromoktan ratsematlanadi?

8. a) 3–xlor–2–metilpentan, b) 1,4–dixlor–4–metilpentan, d) 1,1,2,2–tetraxlor–etandan bir molekula HCl ajralganda qanday moddalar hosil bo‘ladi?

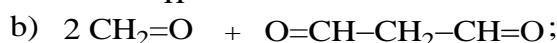
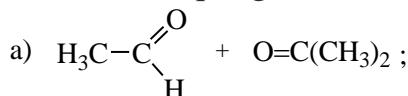
9. Birikmalarni sistematik nomenklaturaga binoan nomlang:



10. $C_8H_{18}O$ tarkibli simmetrik oddiy efirlarning tuzilish formulasini yozing va ularni ratsional nomenklaturaga binoan nomlang.

11. $C_5H_{12}O$ modda mo'l konsentrangan HI bilan qizdirilganda CH_3I va $(CH_3)_2CHCH_2I$ aralashmasi hosil bo'ldi. $C_5H_{12}O$ moddaning tuzilishini aniqlang.

12. HIO_4 bilan oksidlaganda quyidagi mahsulotlarni hosil qiladigan poliollarning tuzilish formulalarini aniqlang:



13. $(CH_3)_2COH-CH_2OH$ tuzilishli glikolning kuchli kislota bilan qizdirganda boradigan reaksiya tenglamasini yozing.

14. $C_2H_6O_2$ tarkibli birikmaning PMR-spektrida δ 3,7 m.h. (singlet, 4H) va δ 4,7 m.h. (singlet, 2H) sohalarida signallar bor. Birikmaning tuzilishini aniqlang.

15. Agar oddiy efirlarni spirtlarning degidratlanishi mahsulotlari deb qarasak, etilenglikoldan qanday oddiy efirlar hosil bo'lishi mumkin?

16. a) etan va boshqa reagentlardan 1,4-dioksanni; b) etilen va boshqa reagentlardan – 1,2-dimetoksietanni sintez qiling.

17. Vilyamson sintezidan foydalanib: a) etilizobutil efir; b) metil- uchlamchibutil efir; d) diizopropil efirning olinish reaksiyalari tenglamalarini yozing.

ALDEGID VA KETONLARGA XOS REAKSIYALAR

Molekulasida uglevodorod radikallari yoki vodorod atomlari bilan bog'langan karbonil guruh tutuvchi $R-CO-R^1$ tuzilishli birikmalar (aldegidlarda $R^1=H$) aldegid va ketonlarga kiradi.

Karbonil guruhining uglerodi uchta boshqa atom bilan σ -bog'lar orqali bog'langan. Bu uchta σ -bog'ni hosil qilish uchun uglerod o'zining to'rtta valent elektronidan uchtasini (bitta s- va ikkita p-elektron) sarflaydi. Kislorod, karbonil guruh uglerodi va bu uglerod bilan bevosita bog'langan ikkita atom, shuningdek, ular o'rtaсидagi σ -bog'lar bir tekislikda joylashgan bo'lib, bog'lar orasidagi burchak 120° ga yaqin. Uglerodning sarf bo'lмаган to'rtinchи elektron buluti gorizontal tekislikning usti va ostiga qarab perpendikulyar yo'nالган. Kislorod atomi elektronlarining bulutlari ham bir-biriga nisbatan perpendikulyar holda joylashadi. Bu elektron bulutlaridan bittasi uglerod atomi bilan σ -bog' hosil qilishda ishtirok etadi. Ikkinchisi esa oldingi tekislikka perpendikulyar bo'lgan tekislikda uglerod atomi p-elektronining buluti bilan bir-birini qoplab, π -bog'ni hosil qiladi.

Kislorod atomi elektron bulutini kuchli tortadi va o'zining atrofida elektron buluti zichligini oshiradi. Uglerod atomida esa zichlik kamayadi. Kislorod qisman manfiy, uglerod esa qisman musbat zaryadlanadi. Demak, aldegid va ketonlardagi uglerod bilan kislorod o'rtaсидagi bog' kuchli

qutblangandir. Karbonil guruhning qutblanganligi molekuladagi qo'shni C-C va C-H bog'lariga ham ta'sir qiladi. Karbonil guruh qo'shni uglerod atomi bilan bog'langan vodorod atomlari (α -vodorod atomlari)ning kimyoviy faolligini oshiradi. Chunki qo'shni C-H bog'lar elektron bulutlari zichligining karbonil guruh tomoniga qarab siljishi natijasida karbonil uglerodi bilan unga qo'shni uglerod o'rta sidagi bog' 0,008 nm ga qisqaradi. C-H bog'lar esa zaiflashib, α -vodorodlarning almashinishini osonlashtiradi.

Chumoli aldegid odatdagagi sharoitda o'tkir hidli gaz, gomologik qatorning o'rta sidagi joylashgan aldegidlar o'tkir hidli suyuqliklar, yuqori aldegidlar esa qattiq birikmalardir. Atseton va uning o'rta gomologlari o'ziga xos hidli suyuqliklar, yuqori ketonlar esa qattiq moddalardir. Aldegid va ketonlarda molekulalararo vodorod bog'lanish yo'qligidan, ular tegishli spirlarga nisbatan past haroratda qaynaydi. Lekin, dipol-dipolli o'zaro ta'sirlashuvlar borligi uchun, ularning qaynash harorati molekulyar massasi yaqin bo'lgan alkenlar va boshqa uglevodorodlarnikidan birmuncha yuqori bo'ladi.

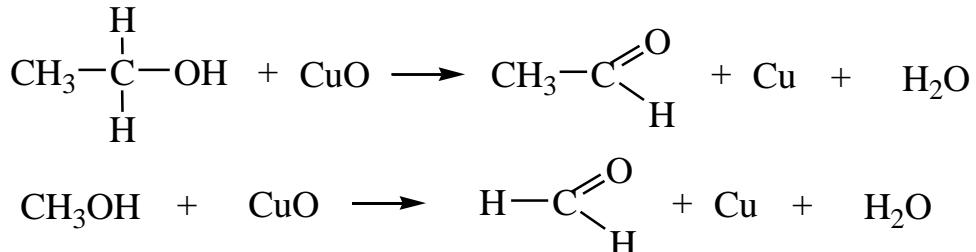
Laboratoriya ishlari

Asbob va idishlar: Probirkalar va probirkalarning tutqich, gaz gorelkasi yoki spirt lampasi, qisqich, teshikli probkalar, filtr qog'oz, chinni kosacha, suv hammomi, pintset, gaz o'tkazish nayi o'rnatilgan probka, kinoplyonka bo'lagi, yog' yoki bo'yoq tekkan mato parchasi.

Reaktivlar: Ag₂O ning ammiakdagi eritmasi, formalin, CH₃OH, C₂H₅OH, mis sim, NaOH (10%), CuSO₄·5H₂O (5%), H₂SO₄ (2 n va kons.) K₂Cr₂O₇ (qattiq tuz), bromli suv, fenolftalein (spirla eritma), NH₃ (kons.), AgNO₃ (0,1 n), atseton, CH₃COONa yoki (CH₃COO)₂Ca (suvsizlantirilgan), J₂ (kaliy yodiddagi eritmasi), HC1 ning kons. eritmasi, natriy nitroprussid (1%), bromning CCl₄ dagi eritmasi (3%), gidroksilaminning xlorid kislotali tuzi (NH₂OH·HC1), Na₂CO₃ suvsizlantirilgan, NaHSO₃ (to'yigan eritma).

1. Spirlarni degidrogenlab aldegidlar olish. Ikkita probirkalarning biriga 3 ml metil, ikkinchisiga 3 ml etil spirt soling va ularning har biriga 2 ml dan suv qo'shing. Ikkita mis sim olib, probirkalarning ichiga kiradigan spiral qilib o'rang. Probirkalarning og'ziga mos keladigan o'rta sidagi teshigi bor probkalarga mis simlarning yuqori qismini o'tkazing. Mis simning spiral qismini cho'g'languncha qizdiring va tezda probirkadagi metil spirlning tubigacha tushiring. Probirka og'zini probka bilan berkiting (zich

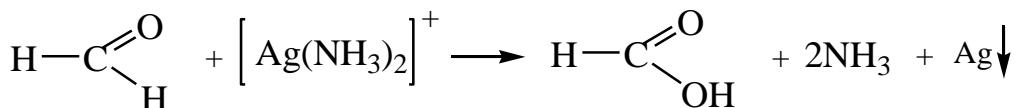
qilib emas). Bu reaksiyani etil spirt bilan ham takrorlang. Probirkalarnisov uq suvda soviting va hidlab ko'ring. Metil spirt solingan probirkada chumoli aldegid, etil spirt solingan probirkada sirka aldegid hidi borligiga e'tibor bering:



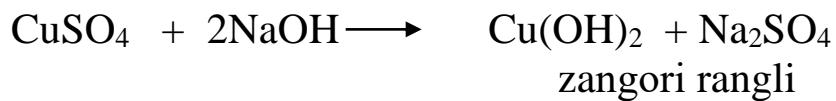
Olingen moddalardan keyingi tajribalarda foydalaning.

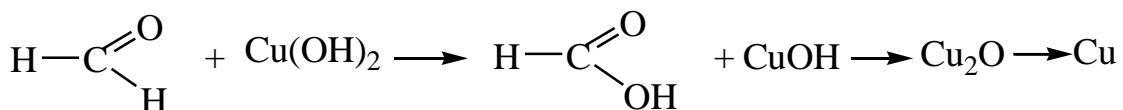
2. Etil spirtni oksidlab sirka aldegid olish. Probirkaga 0,5 g kaliy bixromat tuzidan solib, unga 2 ml suyultirilgan 2 n H_2SO_4 va shuncha $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ qo'shing. Aralashmani ehtiyotlik bilan qizdiring. Hidlab ko'ring. Sirka aldegid hidiga e'tibor bering. Eritma bilan aldegidlarga xos reaksiyalarni qilib ko'ring.

3. Karbonil gruppaga xos reaksiyalar. Oldingi tajribada hosil qilingan chumoli aldegiddan uchta probirkaga 1 ml dan soling. Birinchi probirkaga kumush oksidning ammiakdagi eritmasidan 1 ml qo'shib qizdiring. Bir ozdan so'ng probirka devorlarida oq yaltiroq «kumush ko'zgu» hosil bo'lishini kuzating (reaksiya yaxshi chiqishi uchun probirkani dastlab ishqor eritmasi bilan yuvib, distillangan suvda chayish zarur):



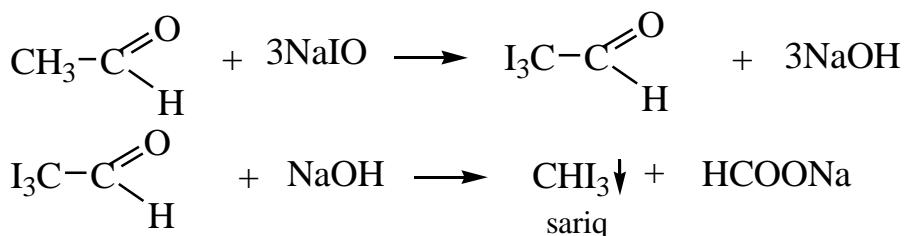
b) Ikkinci probirkaga 1 ml NaOH (10%) soling va unga zangori rangli cho'kma hosil bo'lguncha mis kuperosining 5% li eritmasidan tomchilatib qo'shing. Aralashmani ehtiyotlik bilan qizdiring. Cho'kmaning dastlab sariq, keyin qizil rangga o'tishiga, probirka devorlarida mis ko'zgu hosil bo'lishiga e'tibor bering:





v) Uchinchi probirkaga fuksinsulfit kislota eritmasi (Shiff reaktiv) dan bir necha tomchi tomizing. Pushti-binafsha rang hosil bo'lishini kuzating.

g) Ikkita probirkaning biriga chumoli, ikkinchisiga sirka aldegid eritmasidan 0,5 ml dan quying. Eritmalarga 5 tomchidan yodning kaliy yodiddagi eritmasidan tomizing va rang yo'qolguncha ishqor (NaOH) ning 2 n eritmasidan qo'shing. Yodoformning sariq cho'kmasi hosil bo'lishini kuzating. Cho'kma hosil bo'lmasa, probirkalarni qizdiring:



Chumoli aldegid yodoform hosil qilmaydi. Chunki unda yodoform hosil qiluvchi gruppa yo'q. Faqat u chumoli kislota qo'shing. Yuqoridagi a va b tajribani sirka aldegid uchun ham qilib ko'ring.

4. Chumoli aldegidning polimerlanishi. a) Xona haroratida polimerlash. Probirkaga 3 ml tozalanmagan formalin olib, unga 1 ml konsentrangan sulfat kislota qo'shing. Probirkani sovuq suvda sovitib turib chayqating.

Oq cho'kma hosil bo'lishini kuzating. Cho'kmani filtrlab, qolgan qoldiqni suv bilan yoving va filtr qog'oz orasiga olib quriting.

b) Qizdirib polimerlash. (Tajriba mo'rili shkafda o'tkaziladi) Soat oynasiga 3 ml formalin quying va quruq qoldiq qolguncha suv hammomida bug'lating.

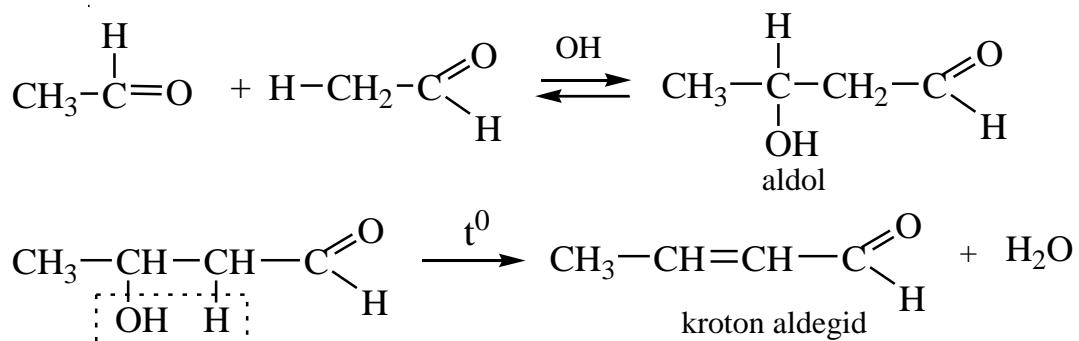
v) Ikki xil usulda hosil qilingan polimerning har qaysisidan probirkaga olib, sovuq suv soling. Keyin eritmani qizdiring. Qizdirib hosil qilingan polimer (paraform) ning nisbatan eruvchanligiga e'tibor bering. Ikkinchisi erimasligiga sabab, bunda uzun zanjirli polimer hosil bo'ladi ($n > 100$):



g) Har ikkala polimerdan probirkaga olib, alangada qizdiring. Qizdirish natijasida polimerlar parchalanib, monomer hosil qilgani uchun probirka devorlarida qirov hosil bo'lishini kuzating. Monomer probirkaning sovuq devorida tezda yana polimerlanadi:

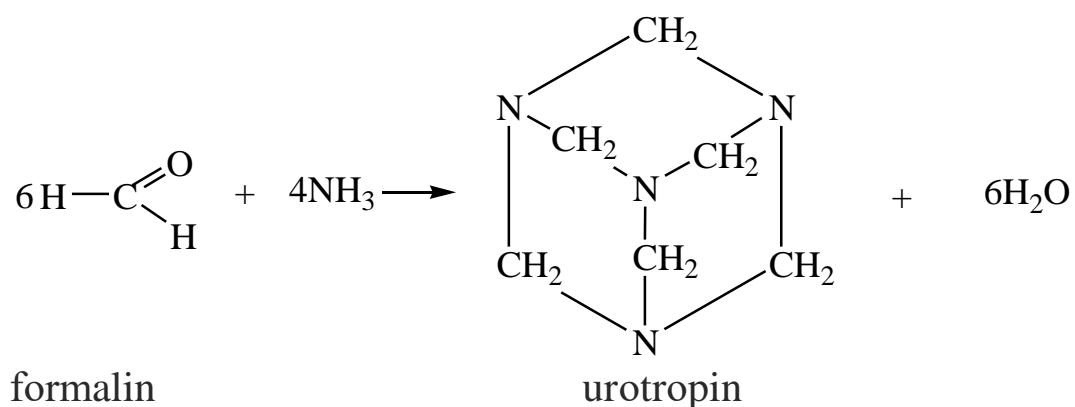


5) Sirka aldegidning aldol kondensatlaniishi. Probirkaga 1 ml sirka aldegid eritmasidan quyib, unga 0,5 ml o'yuvchi natriy eritmasidan (10%) qo'shing va asta-sekin qizdiring. Eritmaning sariq rangga kirishiga, aldolning yoqimli hidiga e'tibor bering. Qizdirishni davom ettiring. Xushbo'y hid yo'qolib, o'ziga xos o'tkir hid (kroton aldegid) hosil bo'ladi:

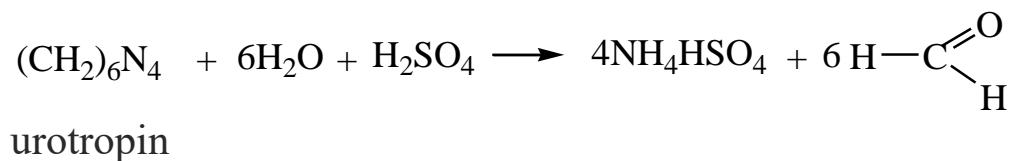


Probirkadagi eritmaga bromli suv ta'sir ettirib, qo'shbog'ga reaksiya qilib ko'ring. Sirka aldegid bromli suvni rangsizlantiradimi?

6. Formaldegidning ammiak bilan ta'sirlashuvi. Chinni kosachaga 2 ml formalin quyib, unga bir tomchi fenolftalein tomizing va qizil rang hosil bo'lguncha konsentrangan ammiak eritmasidan qo'shing (fenolftalein bo'lmasa ammiak hidi ajralguncha qo'shiladi). Eritmani suv hammomida quriguncha bug'latting:



a) Hosil bo'lgan urotropin, ya'ni quruq qoldiqdan probirkaga ozroq olib, unga 2 ml sulfat kislota eritmasidan 3-4 tomchi solib qizdiring. Urotropinning gidrolizlanishidan ajralib chiqqan formalin hidiga e'tibor bering:

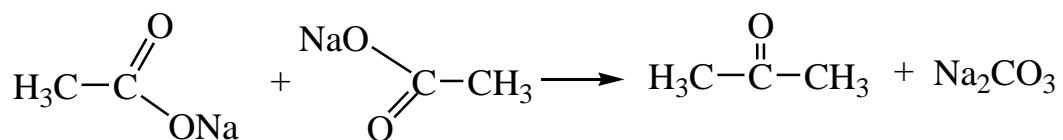


Eritmadan 2 tomchi olib uni aldegidlarga xos reaksiya bilan sinab ko'ring. Urotropin bunday reaksiyani beradimi? Qolgan eritma sovigach, unga 1 tomchi fenolftalein hamda qizil rang hosil bo'lguncha NaOH ning 10% li eritmasidan qo'shing. Urotropin ishqorlar ishtirokida ham gidrolizlanib, undan ammiak hidi keladi.

b) Quruq qoldiqdan ozroq olib, suvda eriting. Hosil bo'lgan eritmani ikki qismga bo'ling. Birinchisiga kumush nitrat eritmasidan (0,1 n) tomizing. Oq cho'kma tushishiga e'tibor bering. Urotropin $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4\cdot\text{AgNO}_3$ tarkibli tuz hosil qiladi. Bu tuz suvda erimaydi, lekin mo'l miqdor urotropinda eriydi. Ikkinci probirkadagi eritmani cho'kma ustiga quying. Urotropinning tuz hosil qilish xususiyati nimaga asoslangan?

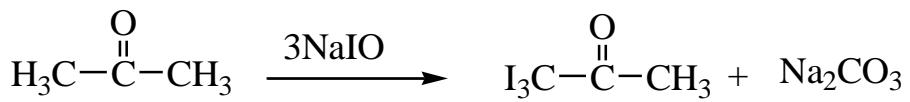
v) Quruq qoldiqdan bir bo'lagini pintset bilan ushlab, alangaga tuting. Urotropinning qoldiqsiz yonishini kuzating.

7. Atsetonning olinishi va xossalari. Quruq probirkaga 0,1 g suvsizlantirilgan natriy atsetat (agar laboratoriya tayyor atseton bo'lmasa reaktivlardan ko'proq miqdorda oling) tuzidan solib, probirkani gaz o'tkazgich nay o'rnatilgan probka bilan zich qilib berkiting. Nayning uchini 8-10 tomchi suv solingan probirkaga yig'gichning tubigacha tushiring. Tuz solingan probirkani gorizontal holatda tutib qizdiring. Atseton suvda yaxshi erigani uchun yig'gichda eritma hosil qiladi. Atsetonning o'ziga xos hidiga ahamiyat bering:



Qizdirilgan probirkka sovigach, unga konsentrangan xlorid kislota eritmasidan tomizing. Vijillab gaz ajralishiga e'tibor bering. Bu qanday gaz?

a) Atsetonning suvdagi eritmasidan probirkaga bir necha tomchi olib, unga yodning kaliy yodiddagi eritmasidan va bir necha tomchi ishqor qo'shing. Yodoform cho'kmasi hosil bo'lishini kuzating:



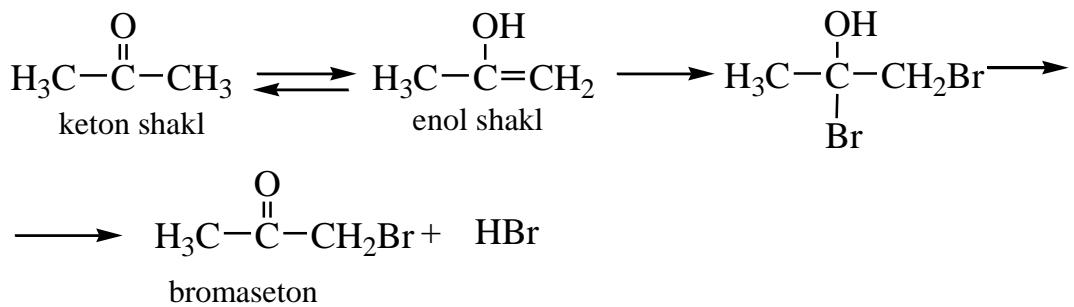
b) Chinni kosachaga 2 ml tomchi atseton olib, unga gugurt chaqing. Alanganing rangiga ahamiyat bering:



v) Kinoplenka bo'lagining ikkita uchiga atseton tekkizib, bir-biriga yopishtiring va bir oz vaqt ushlab turing. Atseton bug'langandan keyin plyonka uchlari bir-biriga yopishib qolishini kuzating. Yog' yoki bo'yoq tekkan matoni atsetonga ho'llangan paxta bilan yaxshilab arting. Yog' va bo'yoq dog'inining ketganligiga e'tibor bering. Atsetonning bu xossalari uning turli organik moddalarni oson eritishiga asoslangan.

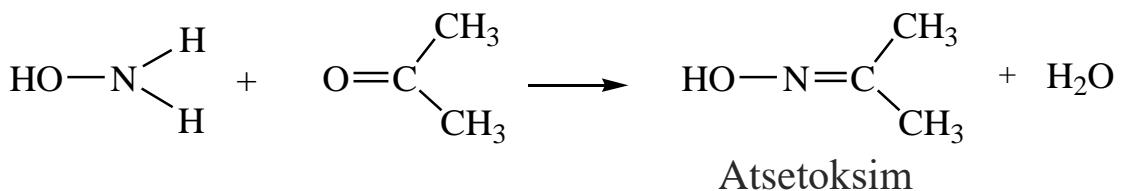
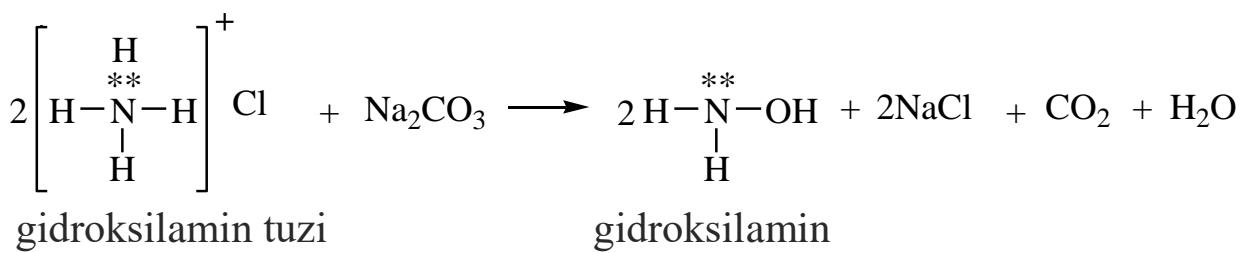
g) Probirkaga 0,5 ml atseton olib, unga 2 tomchi natriy nitroprussid $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]$ va 3-4 tomchi o'yuvchi natriy (10%) eritmasidan tomizing. Eritmaning rangi qizarishini kuzating. Bu atsetonga sifat reaksiya hisoblanadi.

8. Atsetonning bromlanishi. (Tajriba mo'rili shkafda o'tkaziladi!) Probirkaga 0,5 ml bromning uglerod (IV)-xloriddagi eritmasidan quyib, unga ikki tomchi toza atseton qo'shing. Aralashmani bir oz isiting. Brom eritmasining rangsizlanishiga e'tibor bering. Eritmadan bir tomchi olib, filtr qog'ozga tomizing va bir oz qoldiring. Qog'ozda qolgan suyuqlikni hidlab ko'ring. (Ehtiyyot bo'ling! Bromatseton ko'zdan yosh oqizish xossasiga ega):



Probirkada qolgan bromatsetonga ishqor eritmasidan ta'sir ettiring. α -galoid (Cl, Br) almashigan boshqa ketonlarda ham ko'zdan yosh oqizish xususiyati kuchli.

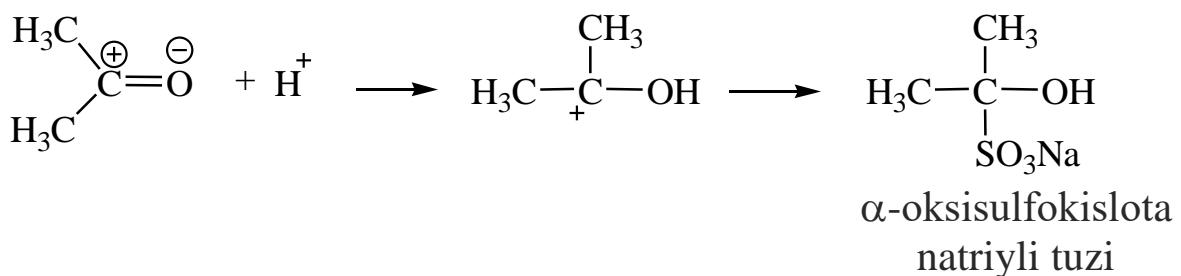
9. Atsetoksimning olinishi. Katta probirkada 7 ml suv, 2 g gidroksilaminning xlorid kislota bilan hosil qilgan tuzidan va 1,5 g suvsizlantirilgan natriy karbonatni aralashtirib gomogen eritma hosil qiling. Eritmani sovuq suvda sovitib turib, unga 1,5 ml toza atseton qo'shing. Gaz ajralib chiqishi tezlashishi va oq kristallar hosil bo'lishini kuzating:



Cho'kma ustidagi eritmani boshqa probirkaga quyib olib, kristallarni filtr qog'oz orasida quriting. Olingan oksimni suvda, spirtda, efirda eriting va shu erituvchilarda yaxshi erishiga ishonch hosil qiling.

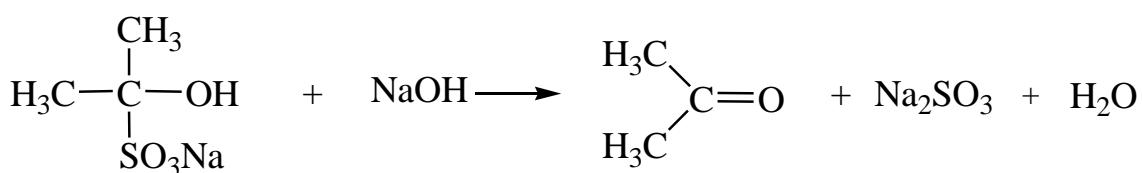
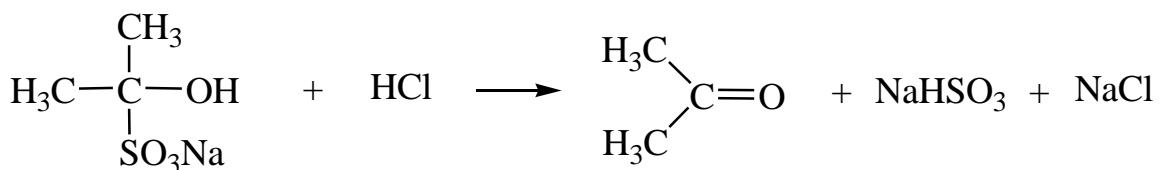
10. Atsetonning iatriy gidrosulfit bilan ta'siri. Probirkaga 2 ml atseton oling va unga 3 ml natriy gidrosulfit eritmasidan qo'shib, muzli suvda sovitgan holda probirkani chayqating. Kristall hosil bo'lmasa probirka devorlarini shisha tayoqcha bilan ishqalang. Oq cho'kma tushishini kuzating:



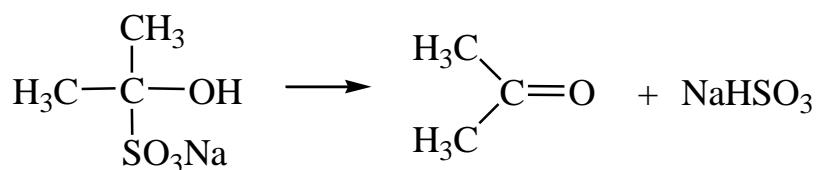


Kristallar ustidagi eritmani boshqa idishga quyib oling va kristallarni filtr qog'oz orasiga olib quriting.

a) Kristall bo'laklaridan ikkita probirkaga solib, biriga konsentrangan xlorid kislota, ikkinchisiga ishqor eritmasidan qo'shing va probirkalarni qizdiring. Har ikkala holda ham atseton hidi chiqishiga e'tibor bering:



b) probirkaga 1 dona kristall bo'lagini solib qizdiring. Atseton hidi chiqishiga diqqat qiling:



Bisulfit birikmalar oson kristallangapi uchun aldegid va ketonlarni boshqa moddalardan ajratishda bisulfit hosil bo'lishidan foydalaniladi, Buning uchun aralashmaga natriy gidrosulfit qo'shiladi. Aldegid keton cho'kadi. Cho'kma ajratib olinib, ishqor yoki kislota ishtirokida qizdirilsa, dastlabki aldegid yoki keton hosil bo'ladi.

Savol va mashqlar

1. Oddiy va murakkab efirlarda karbonil gruppa mavjudligiga qaramay, ular aldegid hamda ketonlarga xos reaksiyalarni bermaydi. Nima uchun?

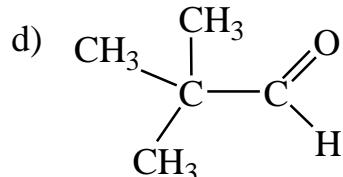
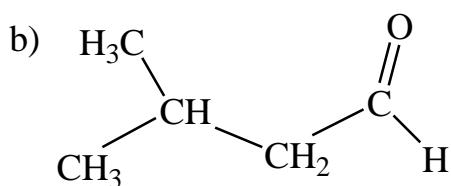
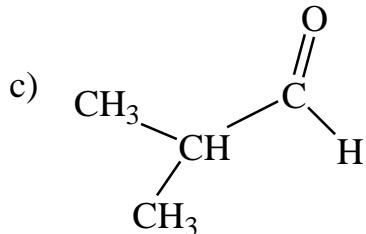
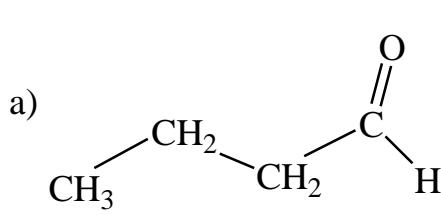
2. Karbonilga nisbatan α -vodorodlarning aktivligi sababini tuShuntiring.

3. Nima uchun uglerod atomi karbonil va qo'shbog' bilan bog'langan birikma (keten)lar barqaror bo'ladi?

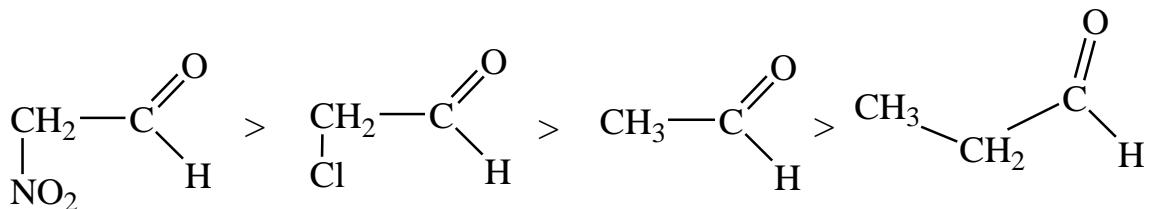
4. Formalinni haydab toza formaldegid olish mumkinmi? Nima uchun?

5. Bitta uglerod atomida ikkita karbonil gruppa joylashgan birikma mavjudmi?

6. Quyidagi birikmalarni ratsional va sistematik nomenklaturaga ko'ra nomlang:



7. Quyidagi qatordagi birikmalarning reaksiyaga kirishish xususiyatini susayishini induktsion effekt asosida tushuntiring:

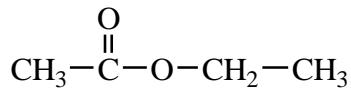


8. Quyidagi alkenlardan qanday qilib aldegidlar olish mumkinligini ko'rsatib, reaksiya tenglamalarini yozing: a) etilen, b) propilen, v) 1-buten g) 2-buten, d) 1-geksen.

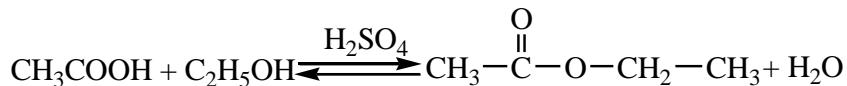
SP2- GIBRIDLANGAN UGLEROD ATOMIDA BORADIGAN NUKLEOFIL ALMASHINISH REAKSIYALARI BO`YICHA BAJARILADIGAN SINTEZLAR

Etilatsetat

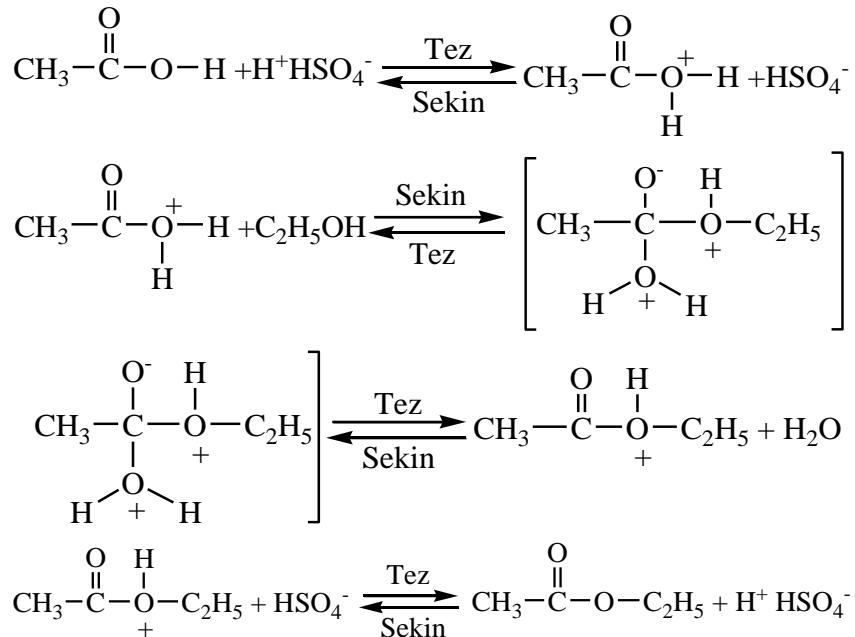
Formulasi:



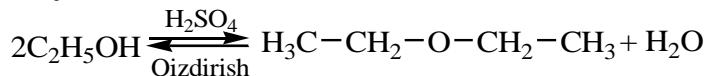
Asosiy reaksiyasi:



Reaksiya mexanizmi:



Qo'shimcha reaksiyasi:



Reaktivlar: 20 ml muz sirka kislota, 22,5 ml etil spirt, sulfat kislota ($d = 1,84$ g/ml), natriy karbonat, kalsiy xlorid.

100 ml sig'imli Vyurs kolbasiga 2,5 ml etil spirt quyib, ustiga ehtiyotlik bilan aralashdirib turib 2,5 ml konsentrangan sulfat kislota qo'shiladi. Shundan keyin kolbagaga oqimi pastga qiya qilib, suvli sovitgich ulanadi. Tomizgich voronkali probka bilan kolba og'zini berkitib, kolba moy hammomida 140°C gacha qizdiriladi (termometr hammom ichiga tushib turishi lozim). Qizdirilgan suyuqlikka asta-sekin quyiladi.

Moy hammomi o'rniga qum hammomi ishlatish mumkin. U holda termometr reaksiyon aralashma ichiga tushiriladi. Aralashmaning harorati 120°C dan oshmasligi lozim.

Tomizgich voronka orqali 20 ml etil spirt, 20 ml muz sirka kislota aralashmasi 2 soat davomida qo'shiladi va 140°C da hosil bo'layotgan etilatsetat haydaladi (yuqori haroratda qo'shimcha modda dietil efirning hosil bo'lishi ko'payadi). Reaksiya tamom bo'lidan keyin tarkibida sirka kislota qo'shilmasi bor distillyat natriy karbonatning konsentrangan eritmasi bilan neytrallanadi. Natriy karbonat eritmasini asta-sekin shisha tayoqcha bilan suyuqlikni aralashdirib turib qo'shiladi (CO_2 gazining ajralib chiqishi natijasida aralashma ko'piradi). Aralashmaning efir qismiga

tushirilgan ko‘k lakkus qog‘oz qizarguncha soda eritmasi qo‘shiladi. Sirkaetil efir pastki suv qavatidan ajratgich voronka yordamida ajratiladi va u kalsiy xloridning to‘yingan eritmasi (8 ml suvda 8 g kalsiy xlorid eriydi) bilan chayqatib aralashtiriladi. Efir ajratilib kalsiy xlorid bilan quritiladi va suv hammomida haydaladi. 71–75°C da sirketil efir, etanol va suvdan iborat azeotrop aralashma hamda 75–78°C da toza sirketil efir haydaladi. Uning unumi 20 g.

Sirketil efir (etilatsetat) – xushbo‘y hidli rangsiz suyuqlik. Efir, etanol, xloroform, benzol bilan aralashadi, suvda kam eriydi. Molekulyar massasi 88,10; suyuqlanish harorati – 83,6°C; qay-nash harorati 77,15°C; d^{20}_4 0,901; n^{20}_D 3724.

Etilatsetat etanol va suv bilan quyidagi azeotrop aralashmalar hosil qiladi: a) 91,8 % etilatsetat va 8,2 % suv, 70,4°C da qaynaydi; b) 83,2 % etilatsetat, 9 % etanol va 7,8 % suv, 70,3°C da, qaynaydi; d) 69,2 % etilatsetat va 30,8 % etanol 71,8°C da qaynaydi.

Sifat reaksiysi. Gidroksamli namuna. Murakkab efirlar gidroksilamin bilan reaksiyaga kirishib, temir (III)-xlorid ta’sirida rangli birikmalar beradigan gidroksam kislotalar hosil qiladi:

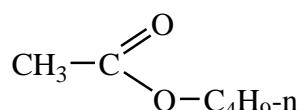
Xlorangidridlar, angidridlar va boshqalar ham gidroksamli namuna hosil qiladi.

Probirkaga 2–3 tomchi murakkab efir quyib ustiga gidroksilamin xloridning metil spirtdagi to‘yingan eritmasidan 2 tomchi qo‘shiladi va 1 daqiqacha qo‘yib qo‘yiladi. So‘ngra kaliy gidroksidning spirtdagi to‘yingan eritmasidan bir tomchi qo‘shib, qaynagunicha ehtiyyotlik bilan qizdiriladi. Aralashma sovitilgandan keyin 3–5 tomchi 1 N xlorid kislota eritmasidan qo‘shib, muhit kislotali bo‘lguncha unga 1 tomchi 3 % li temir (III)-xlorid eritmasidan qo‘shiladi. Pushti, qizil yoki binafsha rang hosil bo‘ladi.

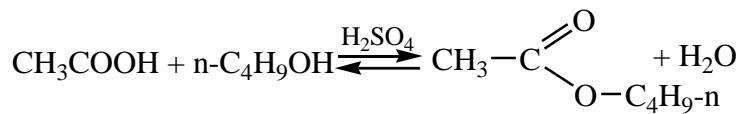
Aralashmadagi etil spirit qo‘shilmalarini yo‘qotish maqsadida kalsiy xlorid tuzi qo‘shiladi. U birlamchi spirtlar bilan kristall birikmalar hosil qiladi. Ayni holda sirketil efirda erimaydigan, ammo suvda eriydigan $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ birikma hosil bo‘ladi.

Butilatsetat

Formulası:



Asosiy reaksiyasi:



Reaktivlar: 10 ml muz sirkə kislota, 15,4 ml *n*-butil spirt, sulfat kislota ($d=1,84$), natriy karbonat, kalsiy xlorid (yoki suvsiz natriy sulfat).

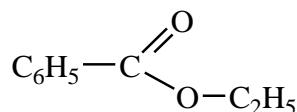
Tubi yumaloq 50–100 ml sig‘imli kolbaga 10 ml muz sirkə kislota, 15,4 ml *n*-butil spirt va 1 ml konsentrangan sulfat kislota quyiladi. Kolbaga ikki bo‘g‘izli forshoss o‘rnataladi, unga tomizgich voronka va “lovushka” (suv uchun) orqali suvli sovitgich ulanadi. Kolba qum hammomida qizdiriladi. Reaksiyon aralashma qaynashi lozim. Asta—sekin “lovushka”da ikki qatlamdan iborat suyuqlik yig‘iladi. Pastki qatlam (suvli) o‘lchovli silindrga quyiladi, yuqorigi qatlam (butil spirt va butilatsetat aralashmasi) pipetka bilan. Agar “lovushka”ga suyuqlik sekin yig‘ilsa, kolbaning bo‘yni va forshossning pastki qismi asbest bilan o‘raladi.

Yana reaksiyon kolbaga qaytarib solinadi. Ajralib chiqqan suvning miqdori tenglama bo‘yicha hisoblangan suv miqdoriga (taxminan 3,5–4 soatdan keyin) yetganda reaksiya nihoyasiga yetgan bo‘ladi. Reaksiyon aralashma sovigandan keyin uni ajratgich voronkaga quyib, suv hamda natriy karbonatning 10 % li eritmasi (lakmus bo‘yicha neytral muhitgacha) va yana suv bilan yuviladi. Sirkabutil efir kalsiy xlorid yoki qizdirilgan natriy sulfat bilan quritiladi va deflegmatorli kolbada haydaladi. 123–128°C da qaynaydigan fraksiya yig‘iladi. Sirkabutil efirning unumi 13,5 g.

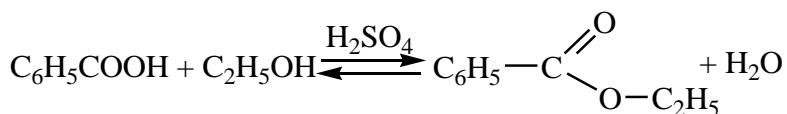
Sirkabutil efir (butilatsetat)—rangsiz suyuqlik, etanol va efir bilan aralashadi, 25°C da 100 g suvda 0,5 g butilatsetat eriydi. Molekulyar massasi—116,16 g/mol; suyuqlanish harorati—76,8°C; qaynash harorati 124–126°C; $d^{20}_4=0,882$.

Etilbenzoat

Formulasi:



Asosiy reaksiyasi:



Reaktivlar: 10 g benzoy kislota, 33 ml absolyut etil spirt, sulfat kislota ($d=1,84\text{g/ml}$), natriy karbonat, kalsiy xlorid.

Tubi yumaloq 100 ml sig‘imli kolbaga 10 g benzoy kislota, 33 ml absolyut etil spirt va 1 ml konsentrangan sulfat kislota solinadi. Aralashma yaxshilab aralashtiriladi. Kolbaga xlor kalsiyli naycha kiygilgan qaytarma sovitgich ulanadi. Kolba qaynab turgan suv hammomida 4 soat davomida doimo aralashtirib turgan holda qizdiriladi. Keyin sovitgich pastga qiya qilib ulanadi va reaksiyaga kirishmay qolgan etil spirt haydaladi. Qoldiq sovitilib, unga 80 ml sovuq suv quyiladi va qattiq natriy karbonat bilan neytrallanadi. Natriy karbonat kuchsiz ishqoriy muhit (lakmus bo‘yicha) hosil bo‘lguncha oz—ozdan qo‘shiladi. Aralashmaga natriy karbonat

qo'shilganda reaksiyaga kirishmay qolgan benzoy kislota tuzga aylanadi, ya'ni benzoy kislotaning natriyli tuzi hosil bo'ladi. Butun aralashma dietil efir bilan ekstraksiya qilinganda efirga o'tmaydi. Ikki fazali aralashma ajratgich voronkaga quyiladi va benzoyetil efir 3–4 marta dietil efir bilan (15 ml dan) ekstraksiya qilinadi. Efir so'rimlarini qo'shib, kalsiy xlorid bilan quritiladi. Keyin eritma Vyurs kolbasiga quyiladi, dietil efir suv hammomida haydaladi. Kolbani quriguncha artib sovitgichni havo sovitgichiga almashtirib, benzoyetil efir haydaladi. 210–214°C da qaynaydigan fraksiya yig'ib olinadi. Benzoyetil efirning unumi 11 g.

Benzoyetil efirni vakuumda haydash tavsiya etiladi.

Yuqoridagiga o'xshash usul bilan dolchin kislotaning etil efirini ham olish mumkin (qaynash harorati 271°C).

Benzoy etil efir (etyl benzoat, etilbenzolkarboksilat) – meva hidini eslatuvchi rangsiz suyuqlik, dietil efir bilan aralashadi. Etanol va xloroformga eriydi, suvda deyarli erimaydi (100 g suvda 0,08 g eriydi). Molekulyar massasi 150,18 g/mol; suyuqlanish harorati – 34,6°C; qaynash harorati 212,6°C; d^{20}_D 1,047; n^{20}_D =1,3200.

Sifat reaksiyasi. Benzoyetil efirning gidrolizlanishi. Kichkina, tubi yumaloq kolbaga 1 ml benzoyetil efir va 20 ml 10 % li kaliy gidroksid eritmasi hamda qaynatgich solib, aralashmani asta–sekin efirning moysimon qatlami yo'qolguncha (30 min) qizdiriladi. Keyin eritmaga suyultirilgan xlorid kislota qo'shib, kislotali muhitga keltiriladi. Kolba muzli suv bilan sovitilganda benzoy kislota kristallga tushadi.

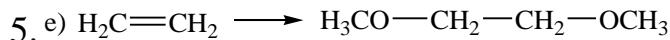
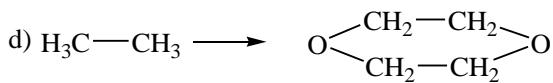
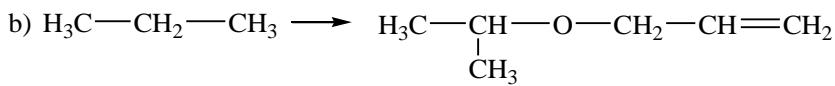
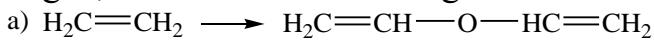
Masala va mashqlar

1. $C_5H_{12}O$ tarkibli izomer oddiy efirlarning tuzilish formu-lalarini yozing. Ularni ratsional va sistematik nomenklaturaga binoan nomlang. Oddiy efirlarda izomeriyaning qanday turlari uchraydi?

2. Vilyamson sintezidan foydalgnib, a) dietil efir, b) etilizo-butil efir, d) metiluchlamchibutil efir, e) diizopropil efirning olinish reaksiyalari sxemalarini yozing.

3. a) dibutil, b) etiluchlamchibutil, d) diizopropil, e) diuchlam-chibutil oddiy efirlarni olish uchun qaysi spirlarni konsentr-langan H_2SO_4 bilan qizdirish lozim? Ularning olinish reaksiyalari sxemalarini yozing. a–, b– va d–reaksiyalarning mexanizmini keltiring

4. CH_3-CH_2Na birikmalar ta'sir ettirilganda va u havoda uzoq saqlanganda boradigan reaksiyalar tenglamalarini yozing. Bu reaksiyalar natijasida hosil bo'ladigan, mahsulotlarni nomlang.



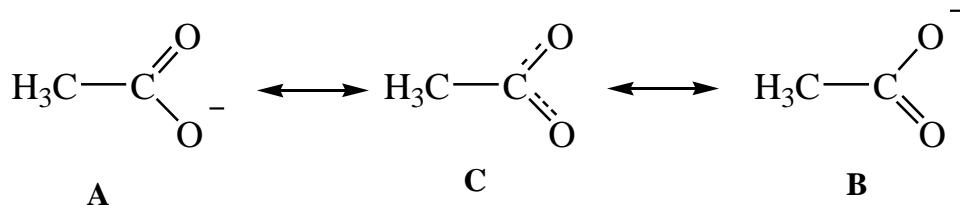
Reaksiyalarning sodir bo'lish sharoitlarini ko'rsating. Hosil bo'lgan oraliq va asosiy reaksiya mahsulotlarini nomlang.

6. Quyidagi birikmalarning tuzilish formulalarini yozing: a) α,α^1 -dibromadipin kislota; b) α,γ -dixlorpo'kak kislota; d) β,β -dimetilpimelin kislota; e) 2,2,3-trixlorpentandi kislota.

KARBON KISLOTALARGA XOS REAKSIYALAR

Molekulasida uglevodorod radikali yoki vodorod atomi bilan bog'langan karboksil (-COOH) gruppa bor birikmalar **karbon kislotalar** deyiladi.

Karboksildagi gidroksil gruppa xuddi mineral kislotalar kabi dissotsilanadi. Karbon kislotalarni dissotsilanishga majbur qiladigan omil nimadan iborat? Bu omil - rezonans (mezomeriya)dir. Ikkita qo'shbog' oddiy bog' bilan ajratilgan (π, π -oralatma bog'lanish) yoki qo'shbog' oddiy bog' orqali o'zida umumlashmagan elektron jufti tutuvchi atom (O, S, N, galogenlar) va gruppalar bilan bog'langan (π , p-oralatma bog'lanish) hollarda mezomeriya yuzaga kelishi ma'lum. Masalan, atsetat ioni (CH_3COO^-) A va B rezonans (elektronlar bir tomoniga butunlay siljigan), Shuningdek V gibrild (elektron bulutlar bir tekis taqsimlangan) strukturalarga ega bo'lishi mumkin. Demak, ayni holda mezomeriya bo'lishiga sabab qo'shbog' ($\text{C}=\text{O}$) buluti bilan kislordan atomlarining umumlashmagan juftlari hamda OH dan proton (H^+) ajralgandan keyin qolgan juft (C^-) elektron bulutlarining qo'shimcha qoplanishi (delokallanishi) dir:



Haqiqatan ham, karbon kislotalardagi har ikkala C—O bog' uzunligi bir xil bo'lib, $\text{C}=\text{O}$ va $\text{C}—\text{O}$ bog'lar oralig'idadir. Demak, kislotalarda aldegid yoki ketonlardagi xossaga ega bo'lgan haqiqiy karbonil gruppa ham yo'q.. Kislotalarning murakkab efirlarga hamda aldegid va ketonlarga xos ko'p reaksiyalarni bermasligiga sabab ana shu. Uchta strukturadan gibrild struktura (C) barqaror. Bu struktura o'z navbatida kislota dissotsilanganda vujudga keladi. Shuning uchun xam dissotsilanish molekulani barqaror qiladi.

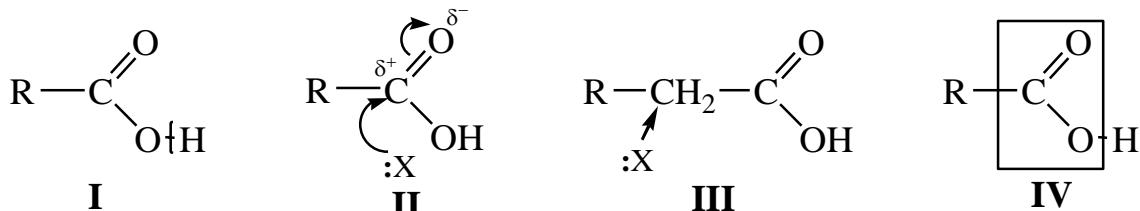
Karbon kislotalar uchun quyidagi reaksiyalar xos:

I. O-H bog'ning uzilishi bilan boradigan reaksiyalar (tuz hosil bo'lishi, solvatlanish).

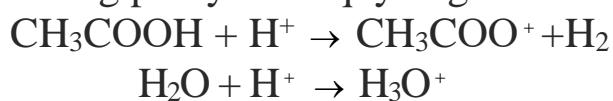
II. Karbonil uglerodiga xos nukleofil reaksiyalar ($\text{C}=\text{O}$ bog'ning uzelishi, murakkab efirlarning hosil bo'lishi, gidridlar bilan qaytarilish).

III. Karbonilga nisbatan α -uglerod atomiga xos reaksiyalar (vodorodning galogenga va boshqa gruppalarga almashinishi - Gel-Folgard-Yaelinskiy reaksiyasi).

IV. Dekarboksillash reaksiyalar.



Karbon kislotalar mineral kislotalarga nisbatan kuchsiz, ya'ni ularning asos xossalari kuchli haqiqatan ham, karbon kislotalar mineral kislotalardan proton biriktirib oladi. Bunda proton karbonil gruppaga birikadi. Kuchli mineral kislotalar sunda tula dissotsilanganda sirka kislotada ionlanishning pasayishini quyidagicha tuShuntirish mumkin:



Karbonil gruppating -I effekti hisobiga CH_3COO^+ H₂ protonni H₃O⁺ ga nisbatan kuchsiz tutib turadi, ya'ni yanada oson ajratadi. Eng kuchli karbon kislota chumoli va α -almashingan kislotadir. α -vodorodlar elektronoakseptor gruppalar (galogenlar, NO₂, C=O, CH₃O) ga almashgan bo'lsa, kislota kuchi ortadi (-I effekt). Masalan, triforsirka kislota (F₃C-COOH) ning kuchi xlorid kislotaga yaqin. Aksincha, α -vodorodlar elektronodonor gruppalarga almashinsa (R=CH₃, C₂H₅ va h. k.), kislota kuchi kamayadi (+I effekt). Chumoli kislotaning kuchliligi sababi musbat zaryadni kamaytiradigan +I effekt beruvchi radikallarning yo'qligidadir.

Laboratoriya ishlari

Asbob va idishlar: probirkalar, probirka tutqich, gaz o'tkazish nayi o'rnatilgan probka, suv hammomi, gaz gorelkasi yoki spirt lampa, stakan.

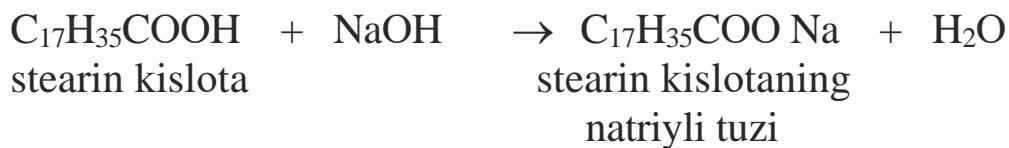
Reaktivlar: Chumoli, sirka, palmitin, stearin, moy, propion kislotalar, NaOH(10%), HCOOH, CH₃COOH, CH₃-CH₂-COOH (0,1n), Mg (lenta yoki kukun), universal indikator qog'oz, CHCl₃, Ca(OH)₂ (tiniq eritma), kumush oksidning ammiakdag'i eritmasi, KMnO₄(1%), H₂SO₄ (2 n va kons.), HgO (sariq), CH₃COONa (kristall), FeCl₃(0,5 n), fenolftalein (1%),

BaCO_3 yoki CaCO_3 (qattiq), distillangan suv, kirsovun bo'lagi, HCl (2n), Na_2CO_3 (qattiq tuz), CaCl_2 (0,5 n), MgCl_2 (0,5 n).

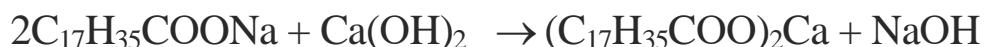
Kislotalar va ular tuzlarining suvda eruvchanligi.

a) Bir nechta probirka olib, har qaysisiga alohida-alohida 3 tomchidan chumoli, sirka, moy, propion va stearin, (qattiq bo'lgani uchun bir dona kristalidan) oling va hammasiga 1 ml dan suv quying, chayqating. Stearin kislotaladan boshqasi suvda juda yaxshi erishiga ishonch hosil qiling. Chumoli, sirka, propion va moy kislotalardan probirkalarga yana qo'shganda ham eriyveradi, chunki ular suv bilan har qanday nisbatda aralashadi.

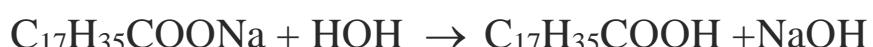
b) Probirkalarning hammasiga o'yuvchi natriyning 10% li eritmasidan 3 tomchidan tomizing. Hech qanday cho'kma hosil bo'lmasligiga, aksincha stearin kislotaning ham erishiga e'tibor bering:



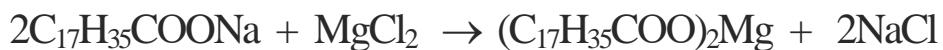
Probirkalarning har qaysisiga 3 tomchidan ohakli suv eritmasidan qo'shing. Stearin kislotaning natriyli tuzi bor probirkada cho'kma hosil bo'lishini, boshqa probirkalarda esa o'zgarish sodir bo'lmasligini kuzating. Stearin kislotaning (umuman, yuqori molekulyar kislotalarning hammasi) natriyli va kaliyli tuzlari suvda yaxshi eriydi. Stearin kislotaning kalsiyli va magniyli tuzlari esa suvda erimaydi. Shuning uchun natriyli tuz kalsiyli tuzga aylanib cho'kadi:



Quyi kislotalarning kalsiyli va magniyli tuzlari ham suvda yaxshi erigani uchun cho'kma hosil bo'lmaydi. Sovun - stearin kislotaning natriyli tuzi. U oson gidrolizlanadi:

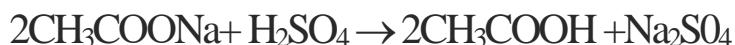


Hosil bo'lgan o'yuvchi natriy kirni ketkazadi. Qattiq suv (tarkibida magniy va kalsiy ionlari bo'lgan)da kir yuvilsa, natriyli tuz kalsiyli va magniyli tuzlarga aylanib gazlama ustiga cho'kadi:



Kislotalarning kuchini taqqoslash. Uchta probirka olib, ularning har qaysisiga alohida-alohida chumoli, sırka, propion yoki moy kislotaning 0,1n eritmasidan 0,5 ml dan quying va universal indikator qog'oz bilan ularning pH ini aniqlang. pH i eng kichik chumoli kislota, undan keyin sırka, nihoyat propion yoki moy kislota eritmasi ekanligiga ishonch hosil qiling. Probirkalarga teng miqdorda magniy lentasidan tashlang. Probirkalardan qaysi birida vodorod nisbatan shiddatli ajralishini qayd qiling. Reaksiya tenglamalarini yozing va alkil gruppalar ko'payishi bilan kislotalik kuchining kamayishi sababini +J effekt asosida tushuntiring.

Sırka kislotaning olinishi. Probirkaga kristall xolidagi CH_3COONa tuzidan 2 g olib, unga 3 ml konts. H_2SO_4 qo'shing. Probirkani qizdiring. Sırka kislota hidi chiqishiga e'tibor bering. Probirka og'ziga ho'llangan indikator qog'oz tutib, uning qizarishini kuzating:



Sırka kislotaning xossalari.

a) 0,2 g CH_3COONa ni 2-3 ml suvda eritib, unga 3 tomchi FeCl_3 ning 0,5 n eritmasidan tomizing. Eritmaning qoramtil-qizil rangga kirishiga e'tibor bering:

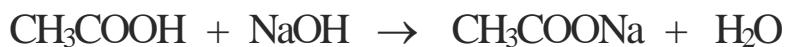


Eritmani qizdiring. Eritma qo'ng'ir rangga bo'yalib, iviq cho'kma hosil bo'lishini kuzating. Temir atsetat tuzi qizdirilganda gidrolizlanib, asos tuzga aylanadi:

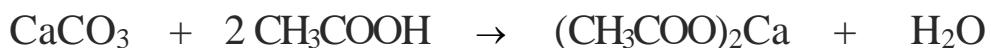


Chumoli va propion kislota tuzlari xam xuddi shunga o'xshash reaksiyani beradi.

b) Probirkaga 5 tomchi CH_3COOH olib, unga 1 tomchi fenolftalein eritmasidan tomizing. So'ngra qizil rang hosil bo'lguncha o'yuvchi natriy eritmasidan qo'shing. Eritmaning muhitini kuzating:



v) Probirkaga 1 ml suv olib, unga CaCO_3 yoki BaCO_3 tuzidan qo'shib chayqating va tuzning erimaganligiga ishonch hosil qiling. Keyin eritmaga 3-5 tomchi sirka kislota soling. CaCO_3 ning erishiga e'tibor bering:

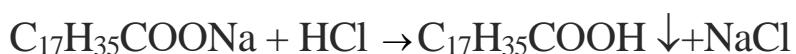


g) 2 ml CH_3COOH solingen probirkaga magniy lentasi yoki kukunidan tashlang. Bir oz isiting va probirka og'ziga yonib turgan gugurt cho'pi tuting. Kuchsiz portlash sodir bo'lismiga ahamiyat bering:

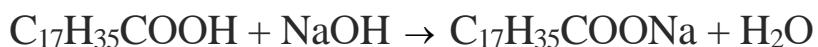
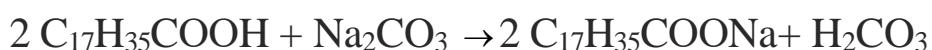


d) 0,5 ml CH_3COOH ga 1 ml 2 n H_2SO_4 va 0,1 n KMnO_4 eritmasidan tomchilatib qo'shing. KMnO_4 eritmasining rangi o'zgarmaganligini kuzating. (Rang o'zgarsa, bu CH_3COOH tarkibidagi qo'shimchalar oksidlovchilar tufayli bo'lishi mumkin.) Chumoli kislotadan boshqa monokarbon kislotalar oksidlovchilar ta'siriga chidamli.

Yuqori molekulyar karbon kislotalarning olinishi va xossalari. Stakanga kir sovun qirindisidan 1 g solib, uni 6-8 ml distillangan suvda qizdirib turib eriting. Hosil bo'lgan gomogen eritmadan boshqa probirkaga 3-4 ml oling, unga iviq cho'kma hosil bo'lguncha HCl ning 2 n eritmasidan qo'shing:



Probirkadagi cho'kmani chayqatib, loyqa eritmani ikkiga ajrating. Birinchisiga Na_2CO_3 tuzidan, ikkinchisiga ishqor eritmasidan ozroq soling. Har ikkala holda ham cho'kmaning eriganligini kuzating:



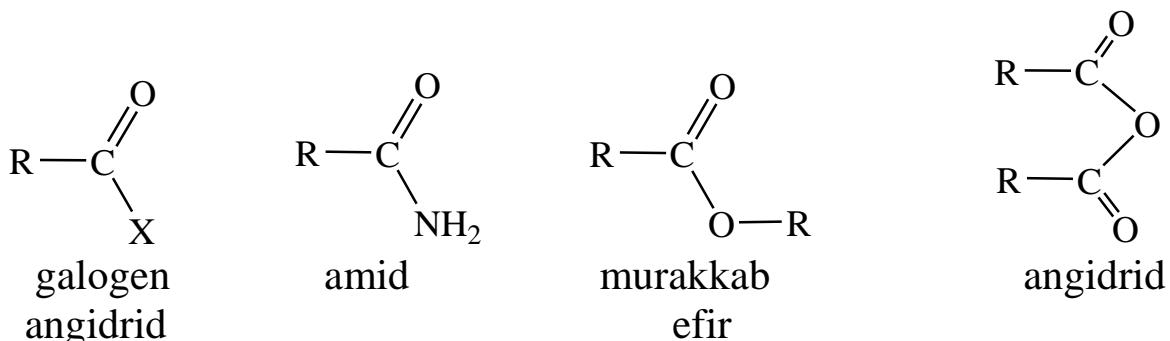
Sovunning dastlabki eritmasini ikkita probirkaga bo'lib oling va biriga CaCl_2 , ikkinchisiga MgCl_2 eritmalaridan qo'shing. Qanday hodisa kuzatiladi? Nima uchun? Reaksiya tenglamalarini yozing.

Savol va mashqlar

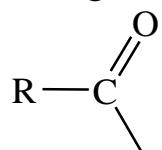
1. Nima sababdan karbon kislotalar gidroksili spirtlarning gidroksilidan farq qiladi, ya'ni kislota xossalari kuchli?
2. Karbon kislotalardagi α -vodorod atomlarining aktivligi sababini tushuntiring.
3. Nima uchun yuqori karbon kislotalar suvda erimaydi?
4. Uchta idishning birida sirka kislota, ikkinchisida sirka aldegid va uchinchisida etil spirt bor. Qaysi idishda nima borligini qanday aniqlash mumkin?
5. Quyidagi spirtlarning oksidlanish reaksiyasi tenglamalarini yozib, ulardan hosil bo'ladigan karbon kislotalarni ratsional va sistematik nomenklaturaga ko'ra nomlang: a) uchlamchi butilkarbonol; b) butanol-1; v) izobutil; g) ikkilamchi butilkarbonol.
6. Quyidagi kislotalarning struktura formulalarini yozib, ularni sistematik nomenklaturaga ko'ra nomlang: a) dimetiletilsirka; b) trimetilsirka kislota; v) metilizopropilsirka kislota; g) metilizobutilsirka kislota; d) metiluchlamchi izobutilsirka kislota.
7. Quyidagi birikmalar o'rtasida boradigan reaksiyalar tenglamalarini yozing: a) propion kislota va propil spirt; b) moy kislota va izopropil spirt; v) 2-metilbutan-4-kislota va metil spirt; g) sirka kislota va metil etil karbonol; d) izomoy kislota va butanol-1. hosil bo'ladigan birikmalarni ratsional va sistematik nomenklaturaga ko'ra nomlang.
8. Noma'lum karbon kislotaga 0,433 g noma'lum metall ta'sir ettirilganda ajralib chiqqan vodorod yondirilganda 0,12 g suv hosil bo'lgan. Eritma bug'latilib qolgan qoldiq suvda eritilib, eritmaga mo'l xlorid kislota ta'sir ettirilganda esa 0,4 g karbon kislota olingan. Shular asosida noma'lum metall va karbon kislotalarning nimaligini aniqlang.

KARBON KISLOTALARNING HOSILALARIGA XOS REAKSIYALAR

Karbon kislota molekulasidagi gidroksil gruppa o'rnini galogenlar olishidan galogenangidridlar, aminogruppa olsa amidlar, alkoksi gruppa (RO) ga almashinishidan murakkab efirlar hosil bo'ladi. Angidridlar – ikki molekula kislotadan bir molekula suv ajralib chiqishidan yuzaga keladigan birikmalar:



Bu birikmalarning hammasi atsil guruh tutadi:



Demak, hosilalarning barchasida kislotalarning $\text{C}=\text{O}$ gruppasiiga xos birikish reaksiyalari to'la saqlanib qolgan holda, har qaysi gruppa uchun yangi reaksiya kuzatiladi. Hosilalarning mushtarakligi shundan iboratki, ular gidrolizlanib karbon kislotalar hosil qiladi:

Shu sababli nitrillar ($\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$) $\text{R}-\text{CO}-$ gruppasi bo'lmasa ham gidrolizlanganda kislota hosil qilgani uchun karbon kislotalarning hosilalari deb qaraladi.

Laboratoriya ishlari

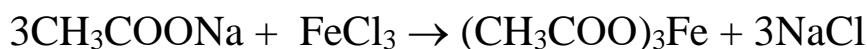
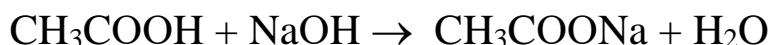
Asbob va idishlar: probirkalar, probirkta tutgich, gaz gorelkasi yoki spirt lampa, chinni qoshiqcha (tuz olish uchun).

Reaktivlar: NaON (10%), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, lakkus qog'oz, AgNO_3 (0,1 n), sırka angidrid, FeCl_3 (0,5 n), mochevina, H_2SO_4 (kons.), HNO_3 (kons.), $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (tiniq eritma), HCl (0,5 n), NaNO_2 (0,5 n), distillangan suv, CuSO_4 (0,1 n), formalin.

1. Sirka angidridning suv bilan ta'siri. Probirkada 0,5 ml sirka angidrid olib, unga 1 ml suv qo'shing. Sirka angidrid atsetil xloridga o'xshab probirka tubiga tushishiga e'tibor bering. Aralashmani ehtiyotlik bilan qizdiring. Gomogen eritma hosil bo'ladi:

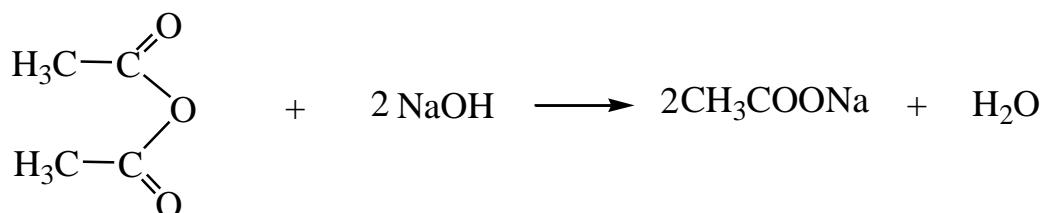


Eritmadan ikki tomchi olib, uni lakmus qog'oz yordamida sinab turgan holda NaOH eritmasi bilan neytrallang va 2 tomchi FeCl₃ eritmasidan qo'shing. Eritmaning qizil rangga kirishini, qizdirilganda qo'ng'ir rangli Chukma hosil bo'lishini va eritmaning rangsizlanishini kuzating:

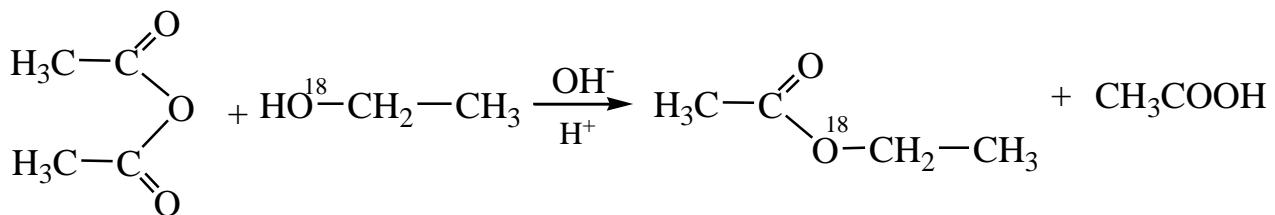


Nima sababdan sirka angidrid qizdirilgandagina gidrolizlanishi sababini izohlang.

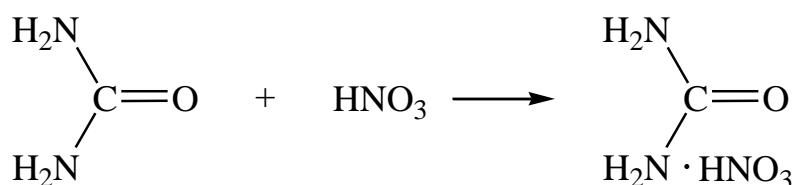
2. Sirka angidridiing ishqor bilan ta'siri. Probirkaga 0,5 ml sirka angidrid va 1-2 ml suv soling, unga 0,3 ml chamasi 10% li NaOH eritmasidan qo'shing. Aralashmani yaxshilab chayqating. Sirka angidridning erishiga e'tibor bering:



3. Sirka angidridning spirt bilan ta'siri (spirtni atsillash) Ikkita probirkaga 0,5 ml dan sirka angidrid va shunchadan etil spirt quying. Birinchisiga probirkani sovuq suvda sovitib turgan holda 1 tomchi konsentrangan sulfat kislota qo'shing. Bir ozdan keyin probirkani suvdan olib, qaynagunicha qizdiring. Sirka etil efirning hidiga e'tibor bering. Ikkinci probirkadagi aralashmani ishqor bilan lakmus ishtirokida neytrallang. Bunda ham sirka etil efir hidi keladi. Kislota va ishqorlar angidridlardagi nukleofil reaksiyalarni tezlashtiradi:

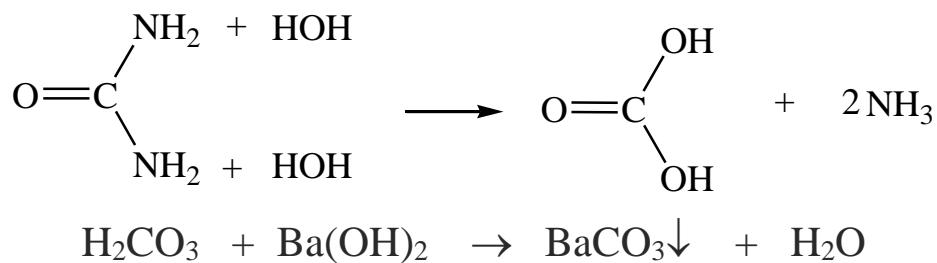


5. Mochevina va uning tuzining suvdagi eruvchanligi. Probirkaga 2 tomchi suv va 1 dona mochevina kristallaridan solib chayqating. Mochevinaning suvda yaxshi erishiga ishonch hosil qiling. Tiniq eritmaga 2 tomchi konsentrangan nitrat kislota tomizing. Mochevina nitratning oq cho'kmasi tushadi:



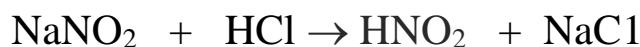
Mochevina kuchsiz asos bo'lgani uchun faqat bir molekula kislota bilan tuz hosil qiladi.

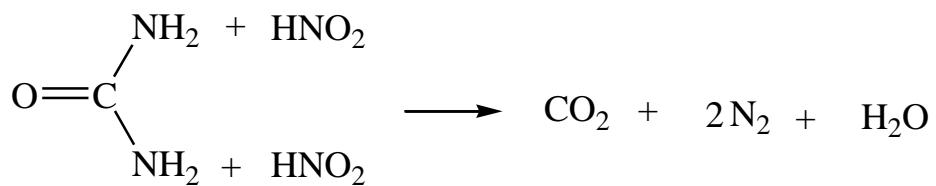
6. Mochevinaning gilrolizi. Mochevinaning kichik kristallaridan probirkaga soling va unga 6-8 tomchi bariyli suv qo'shing. Probirkani qiya tutgan holda oq loyqa hosil bo'lguncha qizdiring. Probirka og'ziga ho'llangan lakkus qog'oz tuting va uning ko'karishini kuzating:



Mochevina kislota va ishqorlar bilan past haroratda ham gidrolizlana oladi.

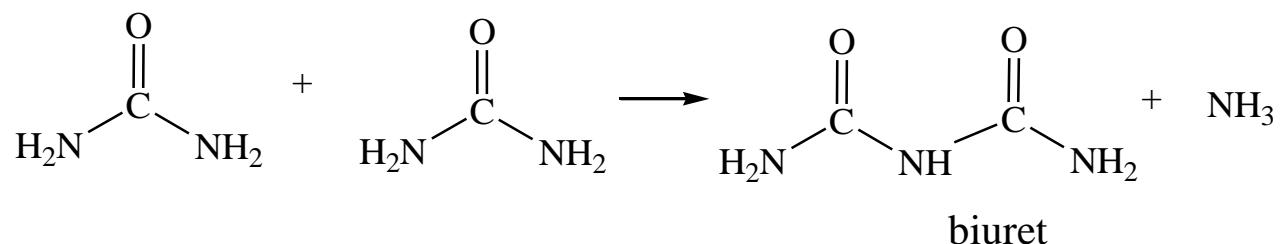
7. Mochevinanig parchalanishi. Probirkaga 4 chomchi suv va ozroq mochevina kristallaridan soling. Chayqatib eriting. Eritmaga 3 tomchi 0,5n xlorid kislota va shuncha 0,5 n natriy nitrit eritmasidan tomizing. Eritmani aralashtiring. Gaz ajralishini kuzating. Probirka og'ziga ho'llangan lakkus qog'oz tutilsa, qizaradi:



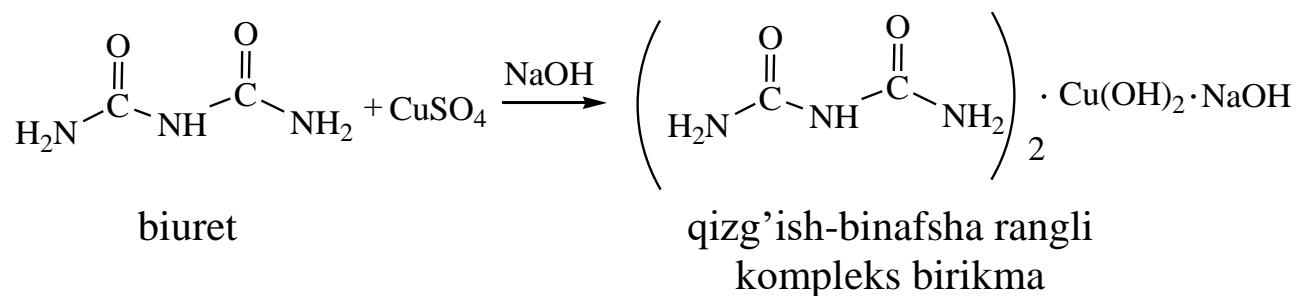


Ajralgan azotning hajmini o'lchab, mochevinaniig miqdorini aniqlash shu reaksiyaga asoslangan.

8. Biuret reaksiyasi. Quruq probirkaga mochevina kristallaridan ozroq solib, ehtiyotlik bilan gorelka alangasida qizdiring. Mochevinaning dastlab suyuqlanishini, keyin undan gaz ajralishini kuzating. Probirka og'ziga ho'llangan lakmus qog'oz tutilsa, ko'karadi:



Probirkada biuretning oq massa holida suzib yurishini kuzating. Aralashmani soviting va unga 0,5 ml distillangan suv va 2 tomchi ishqor eritmasidan qo'shing. Oq massa suvda erib yo'qoladi. Eritmadan 4 tomchisini boshqa probirkaga olib, unga o'yuvchi natriy (10%) hamda mis sulfat eritmalaridan 4 tomchidan tomizing. Qizg'ish-binafsha rang hosil bo'lishini kuzating:

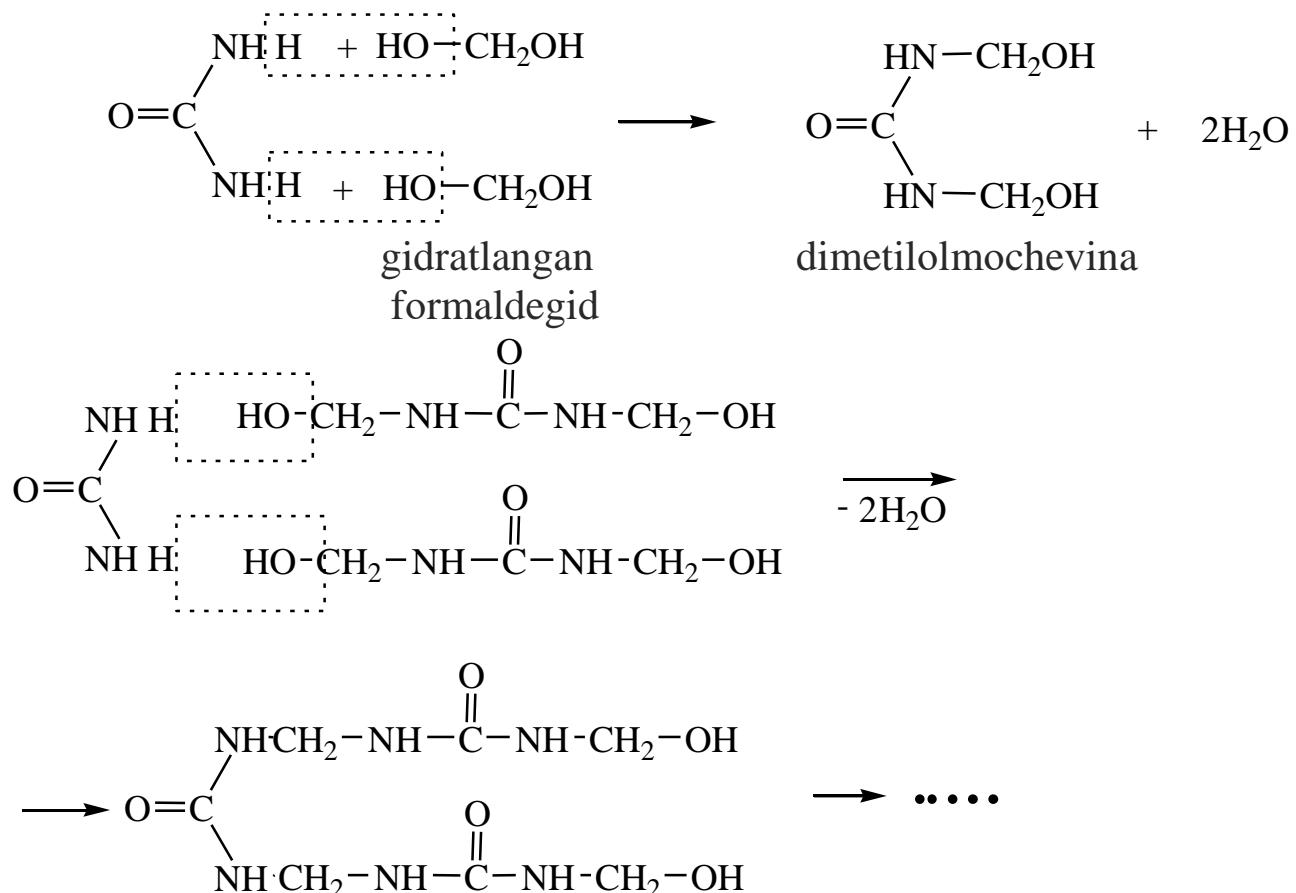


Shunga o'xshash (ba'zan, zangori yoki binafsha) rangni mis tuzlari bilan –CO–NH– gruppasi tutuvchi boshqa birikma (oqsil, peptid)lar

ham beradi. Shuning uchun biuret reaksiyasi oqsillarga sifat reaksiya xisoblanadi.

8. Mochevinaniig formaldegid bilan kondensatlanishi. Probirkaga taxminan 2 mm balandlikda mochevina kristallaridan solib, unga 3 tomchi formalin qo'shib chayqating. Kristallar erimasa yana formalin qo'shing. Aralashmani gorelka yoki spirt lampa alangasida ehtiyyotlik bilan qizdiring. Eritmaning loyqalanishi mochevina-formaldegid smola hosil bo'lganligini bildiradi:

9.



va hokazo aminoplast plastmassalar shu usulda olinadi.

Savol va mashqlar

1. Galogenangidridlar murakkab efirlarga, angidridlarga va amidlarga nisbatan aktivligining sababi nima?
2. Karbon kislotalar o'zaro qanday umumiy xususiyatlarga ega?
3. Nima uchun mochevina karbon kislotalarining hosilasi deb qaraladi?
4. Kislota amidlari aktivmi yoki mochevinami? Javobingizni izohlang.
5. Kislotalarga sulfuril xlorid ta'sir ettirib, atsetil va propionil xloridlar hosil qiling. Ularni Jeneva nomenklaturasiga ko'ra nomlang.
6. Sirka, propion, izomoy kislotalardan qanday qilib muvofiq angidridlar

olish mumkin? Reaksiya tenglamalarini yozib, hosil bo'ladigan angidridlarni sistematik nomenklaturaga ko'ra nomlang.

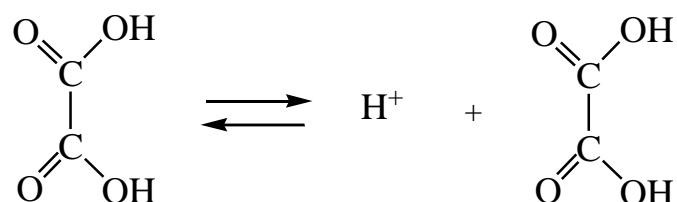
7. Bir atomli 1,71 g spirtni atsillash uchun 2,04 g sirka angidrid sarflangan. Spirtning molekulyar massasini aniqlang.

8. Formamid, N,N-dimetilformamid, atsetamid, propionamid, valeramid va stearamidlarning struktura formulalarini yozib, Jeneva nomenklaturasiga ko'ra nomlang. Bu molekulalarda p, π -oralatma bog'lanishning mavjudligi sababini tuShuntiring.

DIKARBON KISLOTALARGA XOS REAKSIYALAR. SHOVUL KISLOTA SINTEZI

To'yingan alifatik dikarbon kislotalarning umumiy formulasi $C_nH_{2n}(COOH)_2$.

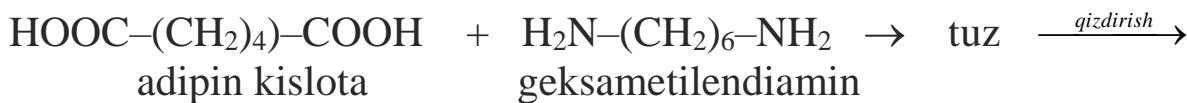
Dikarbon kislotalardagi ikki karboksil gruppasi uzaro ta'sir etib, dissotsilanishni osonlashtiradi:

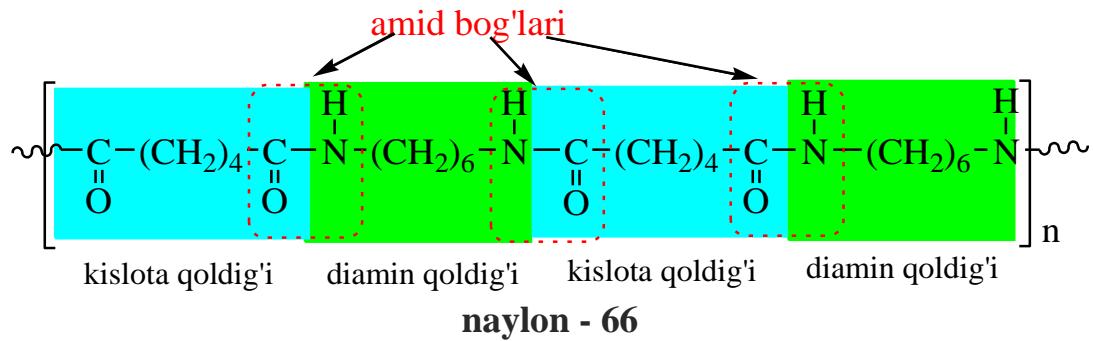


Shuning uchun xam dikarbon kislotalar bir asosli karbon kislotalarga nisbatan kuchli hisoblanadi. Molekuladagi ikkala karboksil gruppasi bir-biriga qancha yaqin joylashgan bo'lsa, ularidan biri ikkinchisining kislotaliligiga shuncha kuchli ta'sir etadi. Shuning uchun xam dikarbon kislotalardan eng kuchlisi oksalat kislotadir. Oksalat kislota sirka kislotaga nisbatan taxminan 2000 marta kuchli.

Ximiyaviy xossalari jihatidan dikarbon kislotalar monokarbon kislotalarga o'xshaydi, lekin dikarbon kislotalarda ikkita karboksil gruppasi bo'lgani uchun, ular o'rta va nordon tuzlar, murakkab efirlar, xlorangidridlar, amidlar hosil qila oladi.

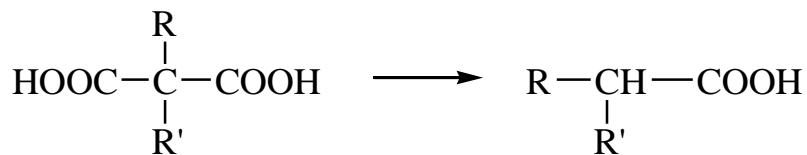
Dikarbon kislotalar diaminlar bilan polikondensatsiyalanish reaksiyasiga kirishib, poliamidlar hosil qiladi:





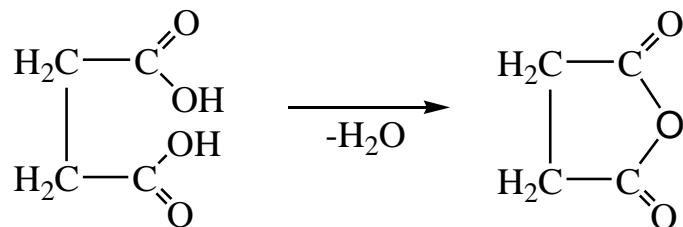
Dikarbon kislotalar qizdirishga bo'lgan munosabati bilan bir-biridan farq qiladi.

Oksalat va malon kislotalar, shuningdek, malon kislotaning gomologlari qizdirilganda dikarboksillanib, bir asosli kislotalarga aylanadi:

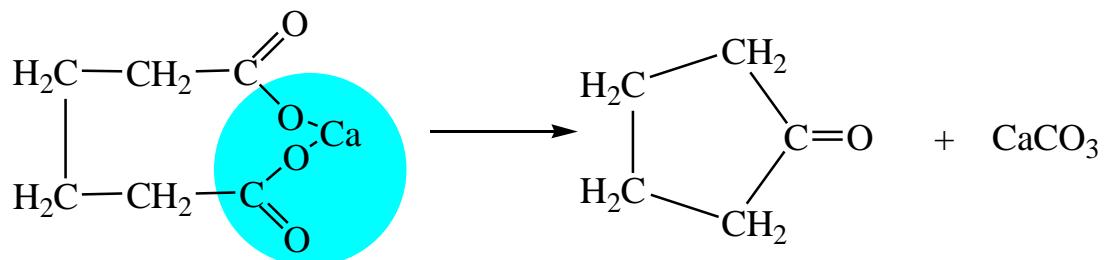


$$\text{R=R}' = \text{H}, -\text{CH}_3, -\text{C}_2\text{H}_5 \dots$$

Qahrabo va glutar kislotalar qizdirilganda halqali angidridlar hosil qiladi:



Adipin, pimelin va po'kak kislotalarining kalsiyli yoki bariyli tuzlari qizdirilganda halqali ketonlar hosil bo'ladi:

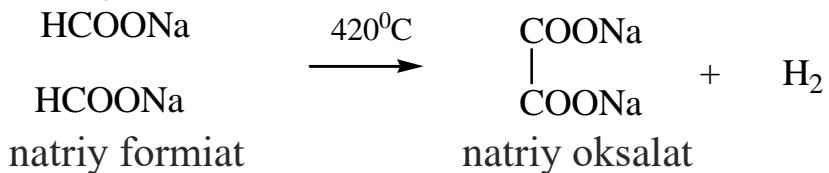


Laboratoriya ishlari

Asbob va idishlar: gaz gorelkasi yoki spirt lampa, gaz o'tkazish nayi o'rnatilgan probka, probirkalar shtativi bilan.

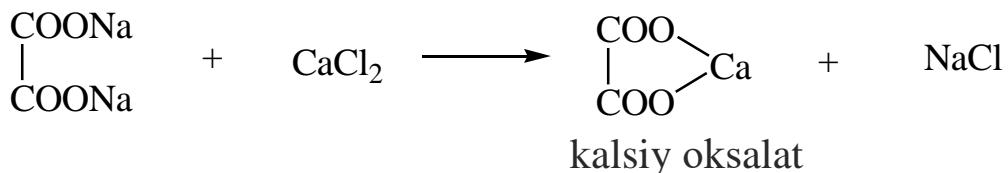
Reaktivlar: natriy formiat, kalsiy xloridning 5 % li eritmasi, oksalat va malon kislotalar, ohakli suv, konsentrangan sulfat kislota, kaliy oksalatning va temir (II)-sulfatning to'yingan eritmalar, kaliy permanganatning 0,1 n eritmasi, sulfat kislotaning 0,2 n eritmasi.

1. Natriy oksalatning olinishi. Natriy formiat 420°C gacha qizdirilganda natriy oksalat hosil bo'ladi:



Shu reaksiyadan foydalanib sanoatda oksalat kislota olinadi.

Quruq probirkaga 1 g natriy formiat solib, probirkani gaz gorelkasi alangasida qattiq qizdiring. Bunda tuz suyuqlanadi va parchalanib vodorod ajratib chiqaradi. Vodorodni probirka og'zida yondiring va qizdirishni vodorod ajralib chiqishi to'xtaguncha davom ettiring. Probirkani soviting va qoldiqni 3-4 ml suvda eriting. Hosil qilingan natriy oksalat eritmasiga kalsiy xloridning 5% li eritmasidan 1-2 ml quying. Bunda kalsiy oksalatning oq cho'kmasi hosil bo'ladi:



Boshqa probirkada 0,5 g natriy formiatni 2 ml suvda eriting va unga kalsiy xloridning 5% li eritmasidan 1-2 ml qo'shing. Bunda cho'kma hosil bo'lmaydi, Chunki kalsiy oksalatdan farqli o'laroq, kalsiy formiat suvda eriydi:

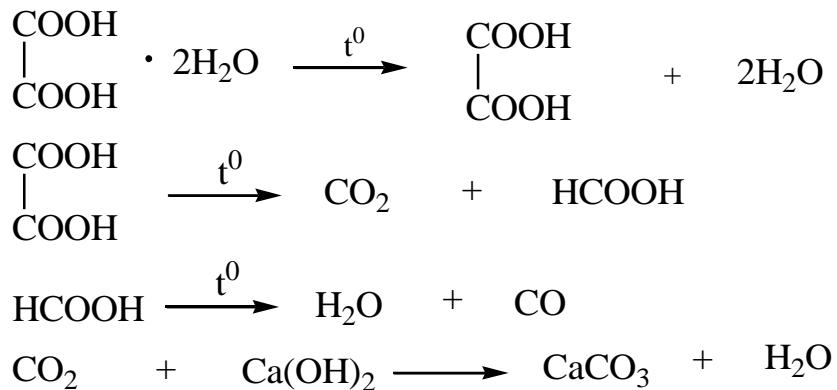


Oksalat kislota tuzlariga mineral kislotalar ta'sir ettirilganda oksalat kislota ajralib chiqadi.

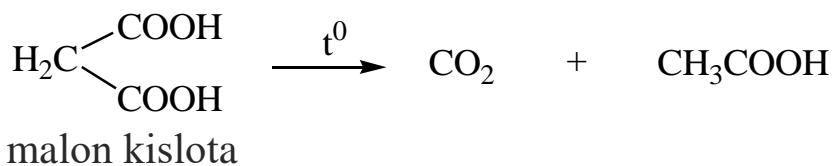
2. Oksalat va malon kislotalarning qizdirilganda parchalanishi. Yuqorida aytib o'tilganidek, oksalat va malon kislotalar qizdirilganda dikarboksillanib, bir asosli kislotalar hosil qiladi.

a) probirkaga 1-1,5 g oksalat kislota soling. Probirka og'zini gaz o'tkazish nayi o'rnatilgan probka bilan berkiting va nayning bir uchini

boshqa probirkadagi ohakli suvga botirib qo'ying. So'ngra probirkani gaz gorelkasi alangasida qizdiring. Bunda dastlab kristalizatsiya suvi ajraladi va oksalat kislota chumoli kislota bilan karbonat angidridga parchalanadi. Chumoli kislota o'z navbatida uglerod (II)-oksid va suvga parchalanadi. Ajralib chiqqan karbonat angidrid ta'sirida ohakli suv loyqalanadi. Shundan so'ng nayni ohakli suvdan oling va ajralib chiqayotgan uglerod (II)-oksidni nay uchida yondiring. U o'ziga xos ko'kish alanga berib yonadi:

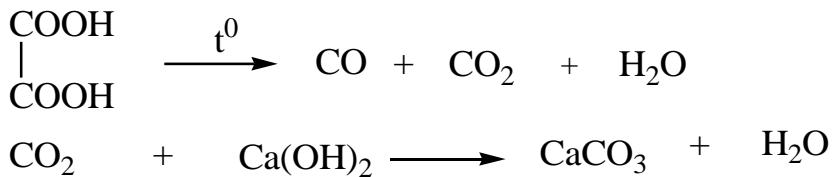


b) probirkaga 1 g malon kislota soling va uning og'zini gaz o'tkazish nayi o'rnatilgan probka bilan berkiting. Nayning bir uchini ohakli suvga tushirib, malon kislotali probirkani gaz gorelkasi alangasida qizdiring. Bunda malon kislota sirka kislotaga va karbonat angidridga parchalanadi. Ajralib chiqayotgan karbonat angidrid ta'sirida ohakli suv loyqalanadi:



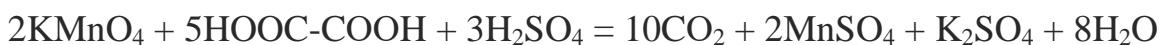
3. Oksalat kislotaning konsentrangan sulfat kislota ishtirokida qizdirilganda parchalanishi. Oksalat kislota konsentrangan sulfat kislota ishtirokida qizdirilganda karbonat angidrid, uglerod (II)-oksid va suv hosil bo'ladi. Lekin reaksiya nisbatan past haroratda boradi.

Probirkaga 0,5 g oksalat kislota va 0,5-1 ml konsentrangan sulfat kislota soling. Probirkaga og'zini gaz o'tkazish nayi o'rnatilgan probka bilan berkiting va gaz gorelkasi alangasida qizdiring. Ajralib chiqqan gazni nay uchida yondiring, u ko'kish alanga berib yonadi. So'ngra nay uchini probirkadagi ohakli suvga tushiring. Bunda ohakli suv loyqalanadi:



4. Oksalat kislotaning kompleks tuzi. Probirkaga kaliy oksalatning to'yingan eritmasidan 5 ml soling va unga temir (II)-sulfatning to'yingan eritmasidan shuncha qo'shing. Bunda suyuqlik dastlab qizil rangga bo'yaladi va bir ozdan so'ng eritmadaan oksalat kislotaning $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ tarkibli kompleks tuzining kristallari ajrala boshlaydi. Bordi-yu, kristallar hosil bo'lmasa, probirka devorini shisha tayoqcha bilan ishqalang.

5. Oksalat kislotaning kaliy permanganat bilan oksidlanishi. Oksalat kislota yuqori gomologlaridan farq qilib, qaytaruvchi xossalarini namoyon qiladi. U kaliy permanganat bilan kislotali muhitda quyidagi tenglamaga asosan oksidlanadi:



Oksalat kislotaning analitik kimyoda kaliy permanganat titrini aniqlashda ishlatilishi ana shu reaksiyaga asoslangan.

Probirkaga oksalat kislota kristallaridan bir nechasini soling, unga kaliy permanganatning 0,1 n eritmasidan 4 tomchi va sulfat kislotaning 0,2 n eritmasidan 2 tomchi qo'shing. Probirka og'zini gaz o'tkazish nayi o'rnatilgan probka bilan berkiting. Nayning bir uchini ohakli suv solingan probirkaga tushiring. Reaktsion aralashmani gaz gorelkasi alangasida qizdiring. Bunda pushti rangli kaliy permanganat eritmasi rangsizlanadi, ohakli suv solingan probirkada esa kalsiy karbonatning oq cho'kmasi hosil bo'ladi.

Masala va mashqlar

1. Benzoldan qanday qilib qahrabo kislota hosil qilish mumkin? Reaksiyalar tenglamalarini yozing.

2. Quyidagi kislotalar qizdirilganda qanday birikmalar hosil bo'ladi?

- a) dimetilmalon kislota, b) glutar kislota,
- v) dietilqahrabo kislota, g) metilmalon kislota.

Reaksiya tenglamalarini yozing.

3. Konsentrangan sulfat kislota ishtirokida etil spirt bilan reaksiyaga kirishib $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4$ tarkibli moddani hoclil qiladigan, qizdirilganda CO_2 bilan $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ tarkibli kislotaga parchalanadigan va o'zi kislota xossalariga ega bo'lgan $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$ tarkibli moddaning tuzilishini aniqlang.

4. To'liq reaksiya tenglamalarini yozing:



5. 1,4-dibrombutandan qanday qilib adipin kislota sintez qilish mumkin? Reaksiya tenglamalarini yozing.

6. Quyidagi reaksiyalar tenglamalarini yozing:

- a) malon kislota + o'yuvchi natriy eritmasi;
- b) qahrabo kislota + o'yuvchi kaliy eritmasi;
- v) glutar kislota + kalsiy gidroksid.

TO'YINMAGAN MONOKARBON KISLOTALARGA XOS REAKSIYALAR

To'yinmagan monokarbon kislotalarga quyidagi kislotalar kiradi:



izokroton (sis-)



allojigar (sis-)



elaidin (trans-olein)

Bu sinf birikmalarida qo'shbog' va karboksil gruppasi bo'lgani uchun alkenlar hamda karbon kislotalarga xos reaksiyalarni beradi. Haqiqatan ham ularda qo'shbog'ga elektrofil va nukleofil birikish reaksiyalarini kuzatiladi. Qo'shbog' elektron bulutlari karbonil gruppating elektron bulutiga nisbatan harakatchan bo'lganligi uchun to'yinmagan kislotalarda o'zgarishga eng avval qo'shbog' uchraydi. Qo'shbog' orqali bog'langan elektron akseptor gruppalar ($\text{C}=\text{O}$, COOH , COOR , CN) ning bo'lishi, qo'shbog' uglerod atomlaridagi manfiy zaryadni kamaytirib, unga elektrofil hujumini qiyinlashtiradi.

Elektronodonor gruppalar, aksincha, qo'shbog'ga nukleofil birikishni susaytiradi. Karboksil gruppasi elektronakseptor bo'lgani sababli to'yinmagan kislotalarda nukleofil biriktirishga moyillik ko'proq. Bu xol alkenlar uchun xos emas. To'yinmagan kislotalardagi qo'shbog'

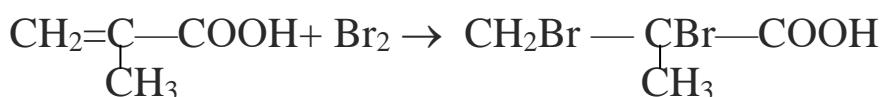
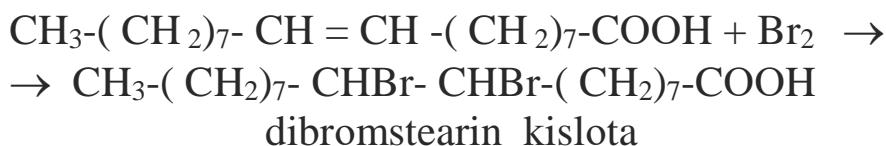
elektronakseptorligi tufayli ularni to'yingan monokarbon kislotalarga nisbatan kuchliroq deyish mumkin. To'yinmagan kislotalar ikki izomer (sis- va trans-) ko'rinishida bo'lishiga sabab molekulada qo'shbog'ning mavjudligidir. sis-izomerlarni katalizator (nitrat yoki nitrit kislota)lar yordamida nisbatan barqarorroq trans-izomerga o'tkazish mumkin. Metakril kislota va uning efiri (metilmekatrilat) polimerlanish xususiyatiga ega. Hosil bo'ladigan polimetilmekatrilat (pleksiglas yoki organik shisha) muhim polimer material hisoblanadi.

Laboratoriya ishlari

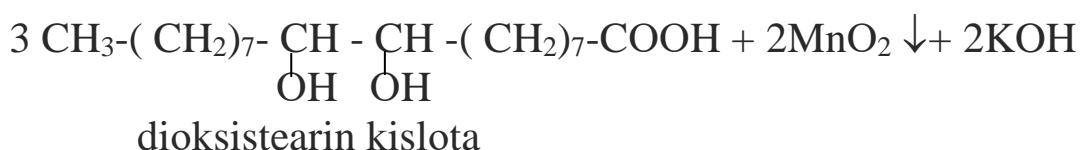
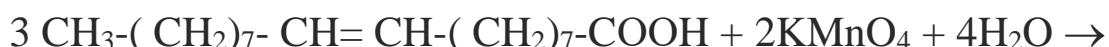
Asbob va idishlar: Probirkalar, gaz gorelkasi yoki spirt lampa, probirka tutqich.

Reaktivlar: olein, akril, metakril va jigar kislotalar, bromli suv. KMnO_4 (2 %), Na_2CO_3 (10 %), Cu (qirindi yoki sim), HNO_3 (kons.).

1. Bromning birikishi. Alovida probirkalarga ozroq olein, akril va metakril kislotalardan soling va ularga 3 tomchidan bromli suv tomizib chayqating. Bromli suvning rangsizlanishini kuzating;

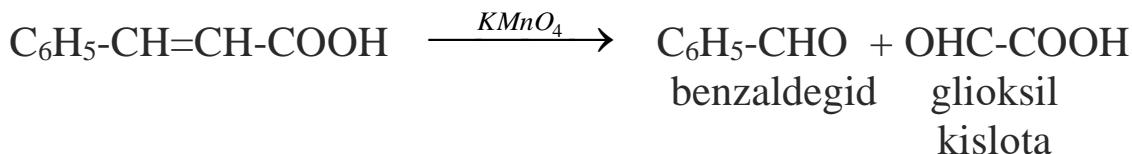


2. Olein kislotaning oksidlanishi. Probirkada 1 ml olein kislotaga kaliy permanganatning ozroq soda qo'shilgan eritmasidan 2 ml soling. Probirkani chayqating. Kaliy permanganat eritmasining rangsizlanishiga e'tibor bering.



Shu tajribani akril va metakril kislotalar bilan o'tkazib ko'ring.

3. Jigar kislotaning xossalari. a) Jigar kislotaning bir necha kristallchasiga 1 ml suv va 8-10 tomchi kaliy permanganat eritmasidan soling. Probirkani chayqating va bir oz isiting. Eritmaning rangsizlanishini kuzating.



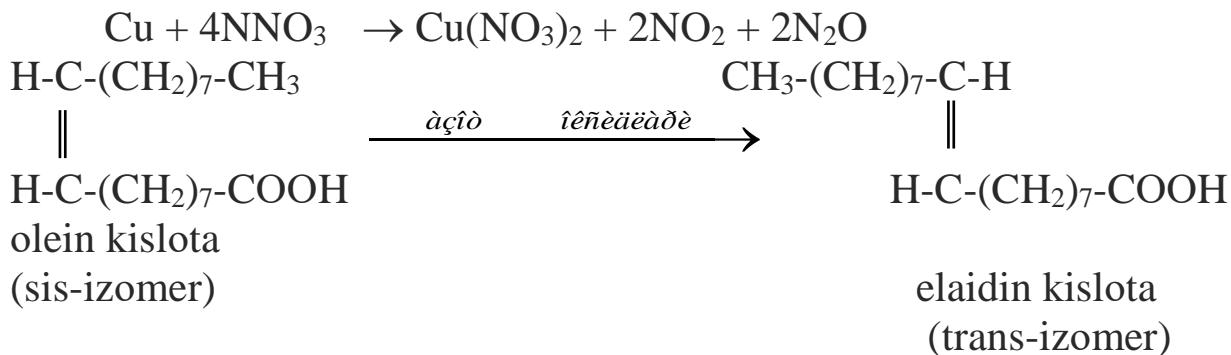
Kaliy permanganat ko'proq miqdorda bo'lsa, oksidlanish yana davom etadi. Bunda benzoy va oksalat kislotalar hosil bo'ladi.

b) jigar kislota eritmasiga bromli suv soling:



4. Olein kislotaning izomerlanishi. Probirkaga 2 ml olein kislota solib, unga taxminan 0,1-0,2 g mis sim (yoki qirindisidan) va 1 ml konsentrangan nitrat kislota qo'shing. Probirkaga og'zini probka bilan berkiting va uni asta-sekin chayqating. Vaqt-vaqt bilan probirkaga og'zini ochib turing. Gaz chiqishini tufayli ko'pirish tugagach, probirkani bir necha soat tinch qoldiring.

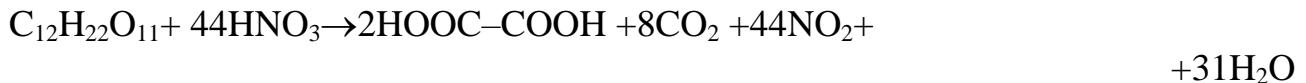
Aralashma (elaidin kislota) qotadi:



SHOVUL KISLOTA SINTEZI

Formulasi: $2\text{HOOC}-\text{COOH}$

Asosiy reaksiyasi:



Reaktivlar: 15 g saxaroza, 150 ml kons. HNO_3 (66 %), 0,05 g V_2O_5 .

250 ml sig‘imli stakanga 150 ml 66 % li HNO_3 solib, aralashtirib turgan holda 15 g saxaroza, 0,05 g V_2O_5 solinadi. Bir qancha vaqt o‘tgandan keyin NO_2 qo‘ng‘ir gazlari ajrala boshlaydi. Aralashma qizimasligi lozim. Eritma yashil tusda bo‘ladi va bir necha soat o‘tgandan keyin shovul kislotaning rangsiz katta–katta kristallari hosil bo‘ladi. Reaksion aralashma 1 kecha qoldiriladi. Ertasi kristalllar shisha filtr yordamida filtrlab olinadi. 15 ml sovuq suv bilan yuviladi. 10–20 ml issiq suv bilan qayta kristallanadi. Unumi 12 g

Savol va mashqlar

1. To‘yinmagan kislotalarda nukleofil reaksiyalarning ustunligiga sabab nima?
2. Akril kislotaga vodorod xloridning va metakril kislotaga vodorod yodidning birikish reaksiyalari tenglamalarini yozing.
3. Metakril kislota metil spirt bilan va olein kislota etil spirt bilan o‘zaro reaksiyaga kirishganda qanday birikmalar hosil bo‘ladi?
4. Quyidagi kislotalarning qaysi birida tsis-trans - izomeriya mavjud?
a) $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ g) $\text{CH}_3-\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$
b) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ d) $\text{CH}_3-\overset{\text{C}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}=\text{CH}-\text{COOH}$
v) $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ CH_3
5. $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$ tarkibli to‘yinmagan kislota barcha izomerlarining struktura formulalarini yozib nomini ayting.
6. Akril kislota olishning barcha usullarini keltiring.
7. Akril kislotani kaliy permanganat bilan oksidlash reaksiyasi tenglamasini yozing.
8. $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$ tarkibli to‘yinmagan kislota ozonlanib ozonid, suv bilan parchalanganda sırka aldegid va glioksil kislotasi hosil qiladi. Shu to‘yinmagan kislotasi kuchli oksidlovchilar bilan oksidlanganda esa sırka va oksalat kislotalar olinadi. To‘yinmagan kislotaning tuzilishini aniqlang.

| | |
|--|--|
| Organik kimyo laboratoriyasida ishlash qoidalari | |
| Organik moddalarni tozalash va ularning fizik doimiyliklarini aniqlash. | |
| Haydash, suv bug'i bilan haydash. | |
| Erituvchilar yordamida qayta kristallash | |
| Qattiq moddalarni tozalash usullari. Sublimatsiya. Qayta kristallash | |
| Xromotografiya. Yupqa qatlamlı xromotografiysi. Adsorbentning aktivligini Brokman bo'yicha aniqlash. | |
| Organik moddalarning muhim konstantalarini aniqlash | |
| Alkanlar | |
| Alkenlar | |
| Alkinlar | |
| Alkadiyenlar. Tabiiy va sintetik kauchuk | |
| Monogalogen alkanlarga xos reaksiyalar | |
| Elektrofil birikish reaksiyalar | |
| Alkanollarga xos reaksiyalar | |
| sp ³ gibridlangan uglerod atomida boradigan almashinish reaksiyalari bo'yicha bajariladigan sintezlar | |
| Spirtlarda boradigan nukleofil almashinish reaksiyalar | |
| Aldegid va ketonlarga xos reaksiyalar | |
| sp ² gibridlangan uglerod atomida boradigan almashinish reaksiyalari bo'yicha bajariladigan sintezlar | |
| Karbon kislotalarga xos reaksiyalar | |
| Karbon kislota hosilalalariga xos reaksiyalar | |
| Dikarbon kislota hosilalariga xos reaksiyalar. Shovul kislota sintezi | |

ATSILLASH REAKSIYALARIGA OID SINTEZLAR

ASETILSALISIL KISLOTA (ASPIRIN) SINTEZI

Reaktivlar. 6,3 g salitsil kislota, 9 ml sirkal angidrid, sulfat kislota (p—1,84), toluol.

50 ml sig'imli tubi yumaloq kolbaga 6,3 g salitsil kislota, 9 ml sirkal angidrid (ehtiyot bo'ling! sirkal angidrid teriga ta'sir qiladi) va 5 tomchi konsentrangan sulfat kislota solinadi. Aralashma yaxshilab aralashtiriladi. So'ngra kolbaga qaytarma sovitgich ulanadi va suv hammomida 60°C da 1 soat aralashtirib turgan holda qizdiriladi. So'ng harorat 90-95°C gacha oshiriladi va 20 minut harorat shunday tutiladi. Suyuqlik soviganidan keyin aralashtirib turib 20-30 ml sovuq suv quyilgan stakanga ag'dariladi. Hosil bo'lган atsetilsalitsil kislota cho'kmasi Byuxner voronkasida filtrlanadi. Cho'kma filtrda ozroq sovuq toluol bilan yuviladi va filtr qog'oz orasiga olib, siqib havoda quritiladi. Uning miqdori 8 g.

Atsetilsalitsil kislotani quyidagi erituvchilarda qayta kristallantirish mumkin: suyultirilgan sirkal kislota (1:1), quruq benzol, benzin (qaynash haroratsi 40-60°C), xloroform yoki etil spirt. Atsetilsalitsil kislotani erituvchida qo'p qizdirib yoki yuqori haroratda qaynaydigan erituvchilarda eritib bo'lmaydi, Chunki uzoq qizdirilganda u parchalanadi.

Etil spirtdan qayta kristallantirish quyidagicha olib boriladi. Modda oz miqdordagi qaynoq etil spirtda eritiladi. Hosil qilingan eritma 2,5 marta (hajm bo'yicha) ko'p miqdordagi iliq suvga quyiladi. Agar bunda cho'kma hosil bo'lsa, aralashma cho'kma erigunicha qizdiriladi, so'ngra hosil bo'lган tiniq eritma sekin sovitiladi. Atsetilsalitsil kislota ignasimon chiroyli kristallar holida cho'kadi. Ular filtrlanib, havoda quritiladi.

Atsetilsalitsil kislota (aspirin, o-atsetoksibenzoy kislota) bir oz nordon ta'mli rangsiz modda, ignasimon yoki plastinka ko'rinishida kristallanadi. Eruvchanligi: 100 g suvda 0,25 g; 100 g 90 % li etanolda 20 g; 100 g dietil efirda 3,57 g; benzolda qiyin eriydi. Molekulyar massasi 180,16; suyuqlanish haroratsi 134-136,5°C; Qaynash haroratsi 140°C (parchalanish bilan).

Sifat reaktsiyasi. Atsetilsalitsil kislotaning gidrolizlanishi. Taxminan 0,5 g atsetilsalitsil kislota probirkada 5-6 ml suvda qizdirib eritiladi. hosil bo'lган eritma ikki qismiga bo'linadi. Eritmaning bir qismiga 2 protsentli temir (III)-xlorid eritmasidan bir necha tomchi qo'shiladi, hech qanday rang hosil bo'lmaydi. Ikkinchи qismiga natriy gidroksid eritmasidan ozgina qo'shib, suyuqlik 1-2 minut qizdiriladi. Aralashma sovitilib, unga xlorid kislota eritmasidan qo'shiladi va ikki qismaga ajratiladi. Eritmaning bir qismiga temir (III)-xlorid eritmasidan bir necha tomchi qo'shilsa, binafsha rang hosil bo'ladi .Eritmaning ikkinchi qismiga tomchilatib bromli suv qo'shiladi . Bromli suv rangsizlanib, dibromsalinil kislata cho'kmaga tushadi.

ATSETANILID

Reaktivlar. 4,5 ml yangi haydalgan anilin, 6,0 ml sirka angidrid.

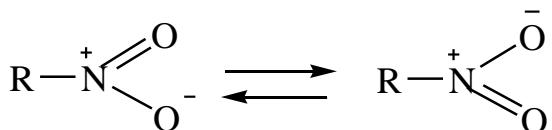
100 ml sig'imli konussimon kolbaga 4,5 ml anilin va 20 ml suv quyiladi. Hosil qilingan emulsiyaga 6 ml sirka angidrid qo'shiladi. Kolbaga probkali havo sovitgich kirgiziladi va suv hammomida qizdiriladi (svuning haroratsi 70-80°S), vaqt – vaqt bilan aralashma yaxshilab chayqatib turiladi. Kolbadagi modda eritmaga o'tgach (taxminan 10 minutdan keyin), kolba oldin havoda, so'ngra muz va suv aralashmasi solingan hammomda sovitiladi. Hosil bo'lган cho'kma – atsetanilid Byuxner voronkasida filtrlanadi, filtrda muzli ozroq suv bilan yuviladi va filtr qog'oz orasiga olib quritiladi. Atsetanilidni suvdan qayta kristallab olish mumkin. Uning miqdori 6,5 g ga yaqin.

Suyuqlanish haroratsi aniqlanadi (114°C).

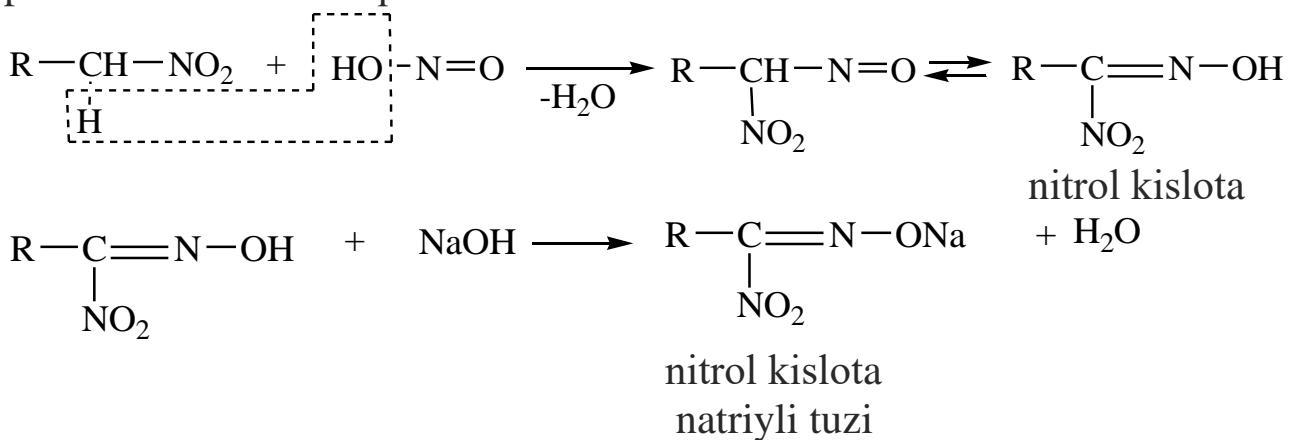
Atsetanilid (N – fenilatsetamid, antifebrin, N – atsetilanilin, sirka kislotaning fenilamidi) – rangsiz, hidsiz, kristall moda. Suvda rombik bargchalar ko'rinishida kristallanadi; efirda, xloroformda, metanollarda eriydi. Molekulyar massasi 135,17; suyuqlanish haroratsi 114°C; qaynash haroratsi 305°C; d²⁰₄ 1,0261.

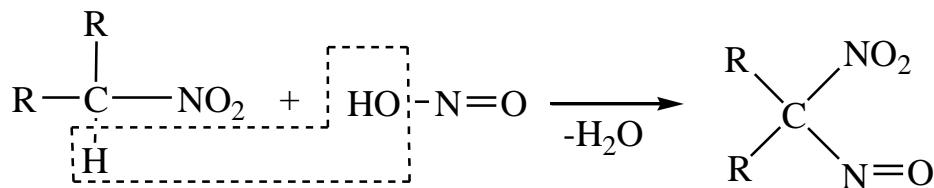
ALIFATIK NITROBIRIKMALAR

Molekulasida uglevodorod radikali bilan bog'langan bitta yoki bir nechta nitrogruppa (NO_2) bo'lgan moddalarga ***nitrobirikmalar*** deyiladi. Nitrogruppa tuzilish jihatdan karboksilat anion (RCOO^-)ga o'xshaydi. Jumladan, nitrogruppaga quyidagi ekvivalent struktura muvofiq keladi:

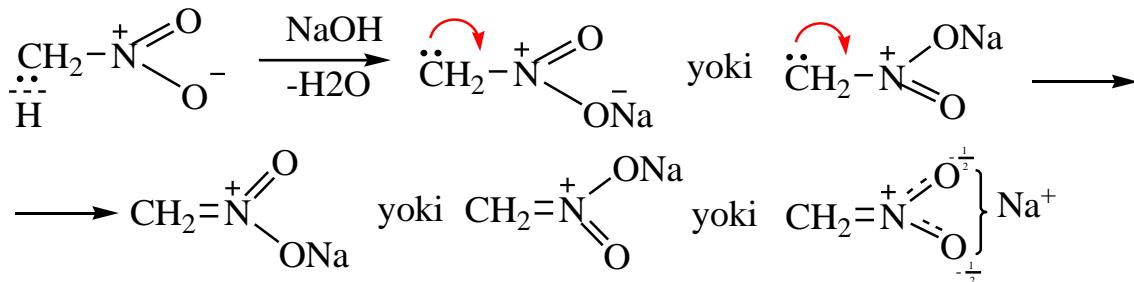


Azot uglerodga nisbatan elektrmanfiy bo'lgani uchun, NO_2 gruppaga xos reaksiyalar karboksilnikidan farq qiladi. Lekin nitrogruppa va karboksil gruppating elektrmanfiyligi (induktsion effekt -I) deyarli bir xil. Nitrogruppa kuchli qutblangan bo'lib, u xuddi karbonil gruppaga o'xshab α -holatdagi vodorod atomlarini aktivlashtiradi. Hosil bo'lgan karboanionlar aldol kondensatlanish reaksiyasiga kirishishi va asoslar ta'sirida vodorodni oson biriktirib olishi mumkin. Demak, nitrobirikma nukleofil reagent ekan. Haqiqatan ham, u nukleofil reagent sifatida aldegidlar va ketonlar, α , β -to'yinmagan nitrillarga birikadi. Bu reaksiyalarda asoslar katalizator vazifasini bajaradi. Karbokationga elektrofil ham hujum qilishi mumkin. Nitrogruppening qaytarilish reaksiyalarida reaksiya sharoitiga qarab, oksim yoki birlamchi aminlar hosil bo'ladi. Kislotalar ta'sirida (HCl) $\text{R}-\text{CH}_2-\text{NO}_2$ tuzilishga ega bo'lgan nitroalkanlar parchalani, karbon kislota va gidroksilamin hosil qiladi. Nitroalkanlarga nitrit kislota selektiv ta'sir qiladi. Masalan, uchlamchi nitroalkanlar bu kislotalar ta'sirida o'zgarmaydi. Birlamchi nitroalkanlar esa nitrol kislotaga aylanadi. Nitrol kislota ishqorlar ta'sirida qizil tusli tuz hosil qiladi. Ikkilamchi nitroalkanlar nitrit kislota bilan ko'k tusli psevdonitrollar hosil qiladi:





Birlamchi va ikkilamchi nitroalkanlarning eng muhim reaksiyalaridan yana biri ularning ishqorlarda erishidir. Chunki ulardag'i α -vodorod atomlari juda harakatchan bo'ladi:



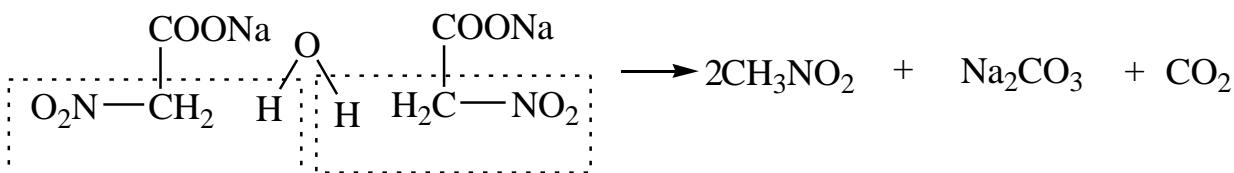
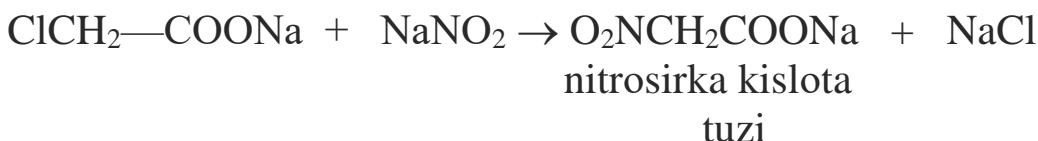
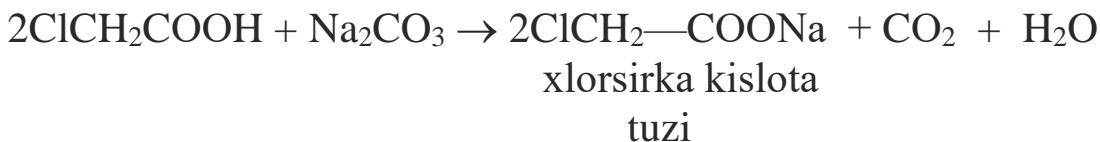
Laboratoriya ishlari

Kerakli asbob va idishlar: probirkalar va probirka tutqich, yumaloq tubli kolba (50 ml), termometr, sovitgich, ajratgich voronka.

Reaktivlar: monoxlorsirka kislota, Na_2CO_3 (suvsizlantirilgan), NaNO_2 qattiq tuz, fenolftalein (1%) yoki lakmus qog'oz, Zn (donador-lashtirilgan), FeCl_3 (2%), NaOH (6 n va 2 n), NaNO_2 (5 %) va H_2SO_4 (1:5).

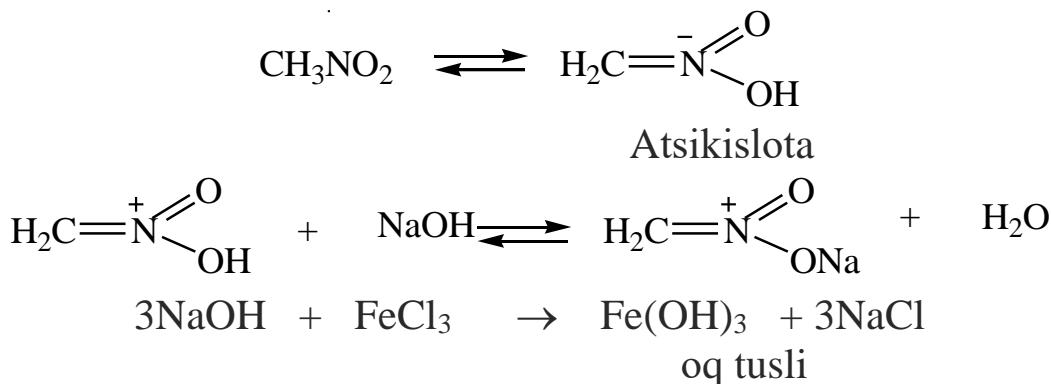
1. Nitrometanning olinishi. Yumaloq tubli kolbada 5 g monoxlorsirka kislotani 10 ml muzli (yoki sovuq) suvda eriting va kolbani chayqatib turgan holda unga oz-ozdan 2,65 g suvsizlantirilgan natriy karbonat tuzidan qo'shing. Eritmaning bir tomchisiga fenolftalein tomizib ko'ring yoki lakmus qog'ozida sinang (muhit kuchsiz ishqoriy bo'lishi zarur). Shundan so'ng aralashmaga 3,5 g natriy nitritni 10 ml suvda eritib tayyorlangan eritmadan quynng. Kolbaga termometr, Libix sovitgichi o'rnating va aralashmani qizdiring. Gaz pufakchaliari ajralishi bilan qizdirishni to'xtating. Bir ozdan so'ng aralash mani $100-110^\circ\text{C}$ da ehtiyyotlik bilan haydang. Yig'gichda suv bilan birga og'ir moysimon suyuqlik yig'ilishini kuzating. Haydash jarayoni tugagach, yig'gichdagi aralashmani ajratish voronkasiga soling va

nitrometanni suvdan ajratib oling. Hosil qilingan nitrometanni keyingi tajriba uchun qoldiring.



Nitrometan zaharli bo'lgani uchun u bilan ishlashda ehtiyyot bo'lish kerak.

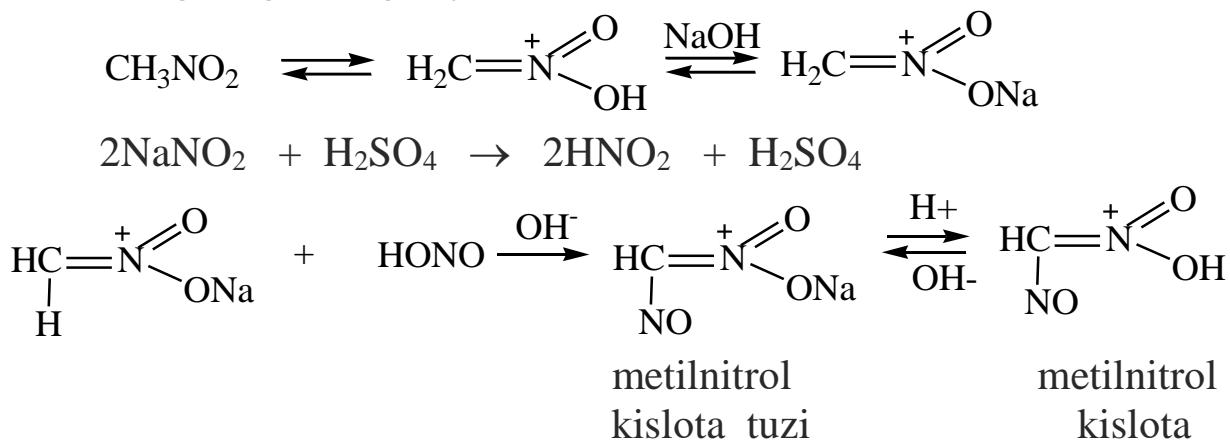
2. Nitrometanning xossalari. a) 3 tomchi nitrometanni suvda eriting. Eritma muhitini lakkus qog'oz bilan sinab ko'ring, so'ngra eritmaga 1 tomchi fenolftalein qo'shing va eritma qizil rangga o't-guncha 0,1 n o'yuvchi natriy eritmasidan tomchilatib qo'shing. Oq cho'kma tushishiga e'tibor bering. Hosil bo'lgan rangli eritmaga 2 ml efir va bir necha tomchi 2% li temir (III)-xlorid eritmasidan qo'shib chayqating. Efir qavatining qizil rangga bo'yalishini kuzating. Shuni ham aytish kerakki, birlamchi va ikkilamchi nitroalkanlar tautomer formada bo'ladi:



Atsikislota tuzi temir (III)-xlorid bilan qizil rangli kompleks hosil qiladi. Bu kompleks efirda yaxshi eriydi.

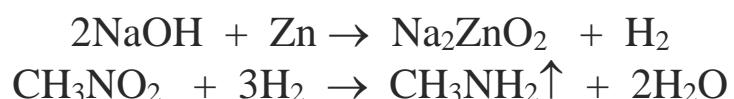
b) 5-6 tomchi nitrometanni 1 ml suvda eritib, unga o'yuvchi natriyning 6 n eritmasidan 3 tomchi tomizing. Hosil bo'lgan aralashmaga sovuq suvda sovitib turgan holda 1 ml 5% li natriy nitrit eritmasidan soling

va och qizil rang hosil bo'lgunicha suyultirilgan (1 : 5) sulfat kislotadan tomchilatib qo'shing. Agar eritmaga yana ishqor qo' shilsa, rang yo'qoladi. Rang hosil bo'lishiga sabab, dastlab ishqor ta'sirida atsikislotaning tuzi hosil bo'lishidir. Natriy nitrit (aniqrog'i nitrit kislota) ta'sirida u metilnitrol kislotaning rangli tuziga aylanadi:



Kislota ta'sirida metilnitrol kislota tuzi metilnitrol kislotaga aylanadi. Bu kislota rangsiz, unga ishqor qo'shilsa, qaytadan tuz hosil bo'ladi (muvozanat chapga siljiydi). Bu reaksiya faqat birlamchi nitroalkanlarga xosdir.

v) 0,5 ml nitrometanni 2 ml o'yuvchi natriy eritmasida (6 n) eriting. Eritmaga 3 dona rux bo'lagini tashlang va uni isiting. Probirka og'ziga namlangan lakmus qog'oz tuting va uning ko'karishini kuzating.



Metilamin uchuvchan va kuchli asos bo'lganligi uchun lakmus qog'ozni ko'kartiradi.

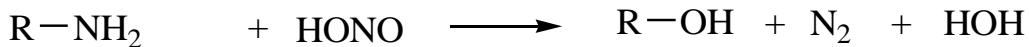
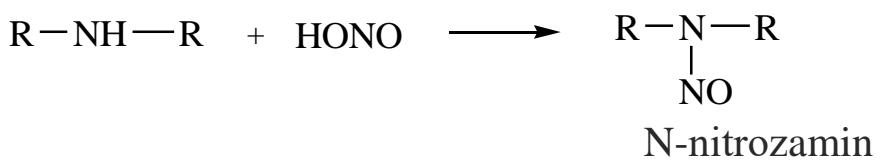
Savol va mashqlar

1. Nitrogruppada azot qanday gibridlanish holatida bo'ladi? Trigonalmi yoki digonal?
2. Nitrogruppada azotning to'rt valentli ekanligini qanday tuShuntirish mumkin?
3. Uchlamchi nitroalkanlarning asoslar bilan tuz hosil qilmasligining sababi nimada?
4. Uchta idishda birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi nitroalkanlar bor. Qaysi idishda nima borligini qanday aniqlash mumkin?
5. Alkanlarni nitrolash radikal mexanizmda boradimi yoki ionlidami? Nima uchun?
6. Quyidagi $C_4H_9O_2N$ formulaga mos keluvchi nitroalkanlar izomerlarining formulalarini yozib, ularni ratsional va sistematik nomenklatura bo'yicha nomlang. Bu birikmalarning nitrit kislotaga munosabati qanday?
7. $C_5H_{11}O_2N$ tarkibli modda suyultirilgan kislotalar ta'sirida oson gidrolizlanadi. Qaytarilganda gidroksilamin va spirt hosil qiladi. Bu spirt tezda degidratlanib alkenga aylanadi. Alkenga vodorod bromid biriktirilganda galogenalkan va galogenalkanga kumush nitrit ta'sir ettirilganda 2-nitro-3-metilbutan hosil bo'ladi. Dastlabki moddaning tuzilishini aniqlang.
8. Asos katalizatorlar ishtirokida nitrometan va nitroetanning akril kislotaning metil efiriga birikish reaksiyasi tenglamalarini yozing.

ALIFATIK AMINLAR

Tarkibida uglevodorod radikali bilan bog'langan aminogruppa (NH_2) bor birikmalarga *aminlar* deyiladi. Ular $\text{R}-\text{NH}_2$ - birlamchi, R_2NH — ikkilamchi va R_3N — uchlamchi aminlarga bo'linadi. Aminlar ammiak molekulasidagi vodorod atomi o'rnini uglevodorod radikali olishidan hosil bo'ladi. Aminlardagi azotning umumlashmagan elektron jufti bo'lganligi uchun, ular ammiakka o'xshab asos xossasiga ega. Agar aminogruppa elektronoaktseptor gruppa bilan bog'langan bo'lsa, azotning asos xossasi kamayadi. Elektrondonor gruppalar esa, aksincha, uni kuchaytiradi, Chunki elektronaktseptor gruppa umumlashmagan elektron bulutini o'ziga tortib, uning proton (H^+) ga berilishini qiyinlashtiradi. Demak, birlamchi amindan uchlamchisiga o'tilganda azotning asos xossasi (radikalning +I effekti) ortadi. Aminlar asos bo'lganligi uchun kislotalar bilan tuzlar hosil qiladi.

Alifatik aminlar ammoniy tuzlari kabi gidrolizlanishi mumkin. Birlamchi va ikkilamchi aminlar galogenalkanlar, tioefirlar, aldegidlar, ketonlar, kislotalar hamda ularning hosilalari, uglerod sulfid, shuningdek galogenlar bilan reaksiyaga kirisha oladi. $\text{N}^{-\delta}\leftarrow\text{H}^{+\delta}$ bog' qutbli bo'lgani uchun bu vodorod spirtlar, tiollar va kislotalarning amidlariga o'xshab kislota xossalarini namoyon qiladi, ya'ni u metallarga almashinadi: $\text{R}-\text{NH}^-\text{Na}^+$, $\text{R}_2\text{N}^-\text{Na}^+$, C—N bog'i C—O va C—C bog'lari kabi ancha barqarordir (72; 80; 65 kkal/mol). Birlamchi va ikkilamchi aminlarda Shuning uchun ko'proq C—N emas, balki N—H bog' uzilishi bilan boradigan nukleofil reaksiyalar uchraydi. C—N bog'ning uzilishi aminlar nitrit kislota bilan o'zaro ta'sirlashganda sodir bo'ladi:



Laboratoriya ishilari

Asbob va idishlar: yumaloq tubli kolba (50 - 100 ml), tomizgich voronka, gaz o'tkazish nayi o'rnatilgan probka, probirkalar, muz, filtr qog'oz, voronka, chinni kosacha, suv hammomi, gaz gorelkasi yoki spirt lampa, shisha tayoqcha.

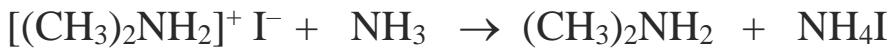
Reaktivlar: CH₃OH va C₂H₅OH (rektifikat), CH₃I va C₂H₅I, NH₃(konts.), KOH yoki NaOH (qattiq), fenolftalein (1 %), lakmus qog'oz, NaOH (to'yingan), pikrin kislota (1 % li suvli eritmasi), atsetamid, brom, xloroform, H₂SO₄ (2n), NaNO₂ (5%), HCl (1:1), aminosirka kislota (1%), AgNO₃(0,1 n), distillangan suv.

1. Metil va etilaminning olinishi. (*Tajriba mo'rili shkafda o'tkaziladi.*) Reaksiyada ammiakning metil va etil spirtlardagi to'yingan eritmalaridan foydalilaniladi. Bu eritmani tayyorlash uchun 50-100 ml hajmli kolbaga tomizgich voronka va gaz o'tkazish nayi o'rnatilgan probkani kiygazing. Gaz o'tkazish nayining uchini 5 ml metil spirt va 0,5 ml suv solingan probirkaning tubigacha tushirib qo'ying. Probirkani esa 0°С gacha muz bilan sovitib turing. Kolbaga 10-15 g qattiq holdagi o'yuvchi natriy yoki o'yuvchi kaliy soling va unga asta-sekin tomizgich voronka orqali konsentrangan ammiak quying. 10-15 minut davomida ammiak yuborilgandan keyin eritma tajriba uchun tayyor bo'ladi. 5 ml etil spirt (rektifikat) va 0,2 ml suvni aralashtirib eritma tayyorlang. Uni ham yuqoridagidek ammiak bilan to'yintiring.

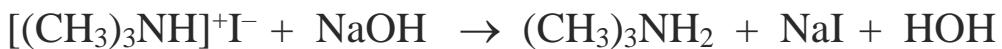
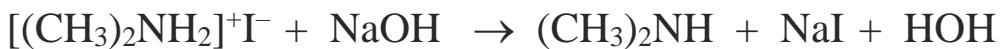
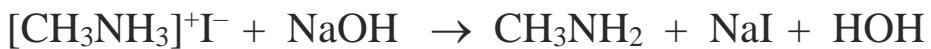
a) hosil qilingan metil spirt eritmasiga 1 ml metil yodid qo'shing va kolbani probka bilan zinch berkitib chayqating. So'ngra kolbani muz solingan idishga bir oz vaqt qo'ying. Oq kristall cho'kma hosil bulishini kuzating. 15-20 minutdan keyin cho'kmani filtrlang va filtratni metil spirt bilan yuving. Kristallarni keyingi tajriba uchun saqlab qo'ying. Eritmani esa chinni kosachaga solib suv hammomida taxminan 2-3 ml qolgunicha bug'lating. So'ngra eritmaga 5 ml suv qo'shing va yana taxminan 2-3 ml qolgunicha bug'lating.

Cho'kmada:





Chinni kosachada kolgan aminlar va ularning tuzi* aralashmasi eritmasiga baravar hajmda suv qo'shing. Hosil bo'lgan eritmani uchta probirkaga bo'ling. Birinchisiga bir tomchi fenolftalein eritmasidan soling yoki unga lakmus qog'oz tushiring. Eritmaning qizarishini, lakmus qog'ozning esa ko'karishini kuzating. Chunki aminlarning suvdagi eritmasi ammiakka nisbatan kuchli asos xossasiga ega. Ikkinchi probirkaga o'yuvchi natriyning to'yingan eritmasidan 1 ml qo'shib qizdiring. Probirka og'ziga nam lakmus qog'oz tuting va uning ko'karishini kuzating:



Ammiak ortiqcha miqdorda olingandagina aminlar eritmada erkin holda bo'ladi. Aksincha, ammiak kamroq bo'lganda ular tuz holida bo'ladi.

Erkin aminlar qizdirilganda uchib chiqadi:



Uchinchi probirkaga pikrin kislota eritmasidan (probirkadagi eritma hajmiga nisbatan uch baravar ko'p) qo'shing. Probirka sovitilganda aminlarning pikrat tuzi cho'kmaga tushadi. (Pikrat kislota o'rniga vodorod xloridning spirtdagi eritmasidan foydalanish mumkin.)

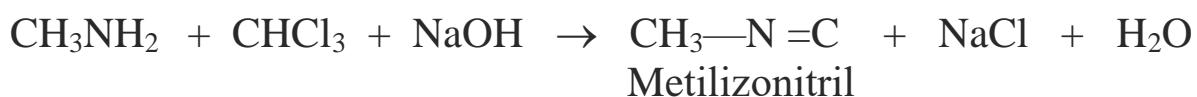
b) probirkaga ammiakning etil spirtdagi eritmasidan ozroq solib, unga 1,5 ml etil yodid qo'shing. Probirka og'zini probka bilan zich

berkitib chayqating va muzda 1 soatcha qoldiring. Hosil bo'lgan tiniq eritmani suv hammomida (1/5 qismi qolguncha) bug'lating. Eritma sovitilganda cho'kmaga tushgan tetraetilammoniy yodid $[(C_2H_5)_4N]^+J^-$ kristallarini filtrlab ajratib oling va keyingi tajriba uchun saqlab qo'ying. Filtratga 5 ml suv quying va taxminan 2-3 ml qolgunicha qizdiring. So'ngra yana Shuncha suv soling va bug'lating. Kosacha tubida kristallar hosil bo'lishi mumkin (ular tajribaga halaqit bermaydi). Eritmada bo'lishi mumkin bo'lgan aminlar va ularning tuzlari aralashmasini uchga bo'lib, fenolftalein, itsqor hamda pikrin kislota bilan yuqorida o'tkazilgan tajribalarni takrorlang. Birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi etil aminlar hamda ular tuzlarining hosil bo'lishi, shuningdek, ishqor bilan parchalanishi reaksiyalari tenglamalarini yozing.

2. Atsetamiddan metil va etilaminning olinishi. (*Tajriba mo'rili shkafda o'tkaziladi.*) a) gaz o'tkazish nayi o'rnatilgan probka bilan jihozlangan kattaroq probirkaga 0,2 g atsetamid, 1 ml suv va 3 tomchi brom qo'shib chayqating. So'ngra hosil bo'lgan aralashmani sovuq suvda sovititing va rang yuqolgunicha o'yuvchi natriy eritmasidan tomchilatib soling. Shuningdek, rang yo'kolgandan keyin ham eritmaga yana Shuncha ishqor tomizing. Gaz o'tkazish nayining uchini 1 ml suv solingan probirka-yig'gichga tushiring. Yig'gichni muz bilan sovitib turing. Reaksiyon aralashmani asta-sekin isitib metilaminni yig'gichga haydang.



Hosil bo'lgan eritmadan 1 ml olib, unga shuncha miqdor etil spirt, 2-3 tomchi xloroform va o'yuvchi natriyning to'yingan eritmasidan 1 ml qo'shing. Aralashmani chayqatib turib isiting. Qo'lansa hid chiqishiga e'tibor bering:



Bu reaksiya *izonitril reaksiya* deb ataladi va birlamchi aminlarni aniqlash uchun foydalaniladi. Izonitril juda zaharli bo'lgani uchun tajriba

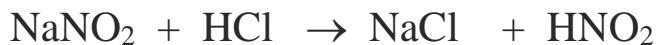
o'tkazilgan probirkadagi eritmaga sulfat kislota (2n) qo'shib uni parchalang.



Hosil bo'lган metilamin eritmasini keyingi tajriba uchun saklab qo'ying.

b) gaz o'tkazish nayi o'rnatilgan probirkada 1 g atsetilamidni etil spirtda eriting. Gaz o'tkazish nayini 2 ml etil spirt solingan probirkaga yig'gichga tushirib qo'ying. Atsetamid olingan probirkaga yaxshilab oksiddan va filtr kog'oz orasiga olib kerosindan tozalangan 2-3 dona natriy bo'lagini tashlang va aralashmani chayqatib turing. Natriy to'liq erigach (agar erimay qolsa, uni olib tashlang yoki spirt qo'shing) gaz o'tkazish nayini olish mumkin. Yig'gichdagi eritmani hidlab ko'ring va undan ozroq olib izonitril reaksiyasini o'tkaziig. Reaksiya tenglamasini yozing. Qolgan qismidan 3-tajribada foydalaning.

3. Aminlarga nitrit kislotaning ta'siri. Avvalgi tajribada olingan metil va etilamin eritmalaridan alohida probirkaga 1 ml dan soling. Ularga yangi tayyorlangan 5% li natriy nitritning hamda suyultirilgan xlorid kislota (1:1) eritmalaridan 1 ml dan qo'shing. Probirkalarni chayqating. Reaksiyaning borishini tezlatish uchun bir oz isiting. Azot gazining ajralishini kuzating:



Probirkalar og'zini gaz o'tkazish nayi o'rnatilgan probkalar bilan berkiting. Ajralayotgan gazni suv ostida boshgqa probirkaga yig'ing va uning azot ekanligini isbotlash uchun gaz yig'ilgan probirkaga yonib turgan cho'pni tushiring. U o'chadi.

4. Aminosirka kislotaga nitrat kislotaning ta'siri.

a) probirkaga 3 tomchi aminosirka kislotadan olib unga fenolftalein yoki lakmus kog'oz ta'sir ettiring. Eritma yoki lakmus qog'oz rangining o'zgarmasligini qayd qiling. Chunki kislotadagi NH₂ (asos) gruppasi COOH (kislota) gruppani neytrallaydi.

b) probirkada (1 : 1) xlorid kislota, 5% li natriy nitrit va 1% li aminosirka kislota eritmalarini aralashtirib aralashmani chayqating. Bunda gaz ajralib chiqishini kuzating:



5. To'rtlamchi ammoniyli asos hosil qilish va uning Gofman usuli buyicha parchalanishi. Uchta probirka olib, ularga 2 ml dan suv quying. Birinchi probirkaga tetrametilammoniy va ikkinchisiga tetraetilammoniy tuzlari (1-tajribada hosil qilingan kristallar)dan ozroq tashlab eriting. Uchala probirkaga ham 2 tomchidan fenolftalein eritmasidan tomizing. So'ngra ularga shisha tayoqcha yordamida kumush oksidning nam kristallaridan* soling. Probirkalarni kuchli chayqating va ularga 1 ml dan distillangan suv solib bir oz tinch qo'ying. Aminlar solingan probirkalarda eritmalar qizil rangga bo'yalib, sariq, cho'kma hosil bo'lishini va suv solingan probirkadagi eritma sal qizarishini kuzating. Aminlar solingan probirkada quyidagi reaksiya boradi:



Suvli probirkada kumush yodid cho'kmasing hosil bulishi muvozanatni o'ngga siljitadi va OH^- ioni fenolftalein rangini o'zgartiradi:



To'rtlamchi ammoniyli asoslar hosil bo'lgan probirkalarni qizdiring. Eritmalarining rangi o'zgaradimi? To'rtlamchi ammoniyli asoslar qizdirilganda sodir bo'ladigan reaksiyalar tenglamalarini yozing.

Savol va mashqlar

1. Aminlarning spirtlar, suv va ammiakka nisbatan kuchli asos ekanligini sababini tushuntiring.

2. Aminlarning to'rtlamchi alkilammoniy tuzlari bilan ammoniy tuzlari o'rtasida qanday farq bor? Nima uchun?

3. Metiletilaminning xlorid kislota, izobutilaminining bromid kislota, xlorid kislotaning dimetilamin va trimetilamin bilan o'zaro reaksiyalarining elektron formulalarini yozing. Hosil bo'ladigan birikmalarni sistematik nomenklaturaga ko'ra nomlang.

4. C_3H_9N tarkibli birikmaning xlorid kislota bilan hosil qiladigan tuzining struktura formulasini yozing.

5. $C_4H_{11}N$ formulaga muvofiq keladigan barcha izomer aminlar nitrit kislota ta'sirida azot va spirt hosil qilishini hisobga olgan holda ularning struktura formulalarini yozing.

6. Quyidagi aminlarning kimyoviy formulalarini yozing:

a) 2-amino-2-metilpentan; b) 1-amino-2,2-dimetilpropan;

v) 1,4-diaminobutan; g) 1,6-diaminogeksan.

7. C_3H_9N tarkibli aminlarning barcha izomerlarini metilmagniy yodid bilan o'zaro reaksiyalari tenglamalarini yozing.

8. C_3H_9N tarkibli amin xlorid kislota bilan $C_3H_{10}NCl$, ortiqcha metil yodid va ammiak bilan spirtda $C_4H_{12}NI$ kabi birikmalar hosil qiladi. Dastlabki aminning tuzilishini aniqlang.

GIDROKSIKISLOTALAR

Oksikislotalar molekulasida ham karboksil, kam gidroksil gruppaları bor bo'lgan aralash funktsiyali birikmalardir.

Molekulasidagi karboksil gruppalarining soniga qarab oksikislotalarning asosliligi, gidroksil gruppalarining soniga qarab esa ularning atomliligi belgilanadi. Masalan, olma kislota HOOC-CHOH-CH₂-COOH ikki asosli uch atomli, vino kislota HOOC-CHOH-CHOH-COOH esa ikki asosli to'rt atomli oksikislotadir.

Oksikislotalar karboksil va gidroksil gruppalarining bir-biriga nisbatan joylanishiga qarab α -, β -, γ -, δ -oksikislotalarga bo'linadi. Masalan:

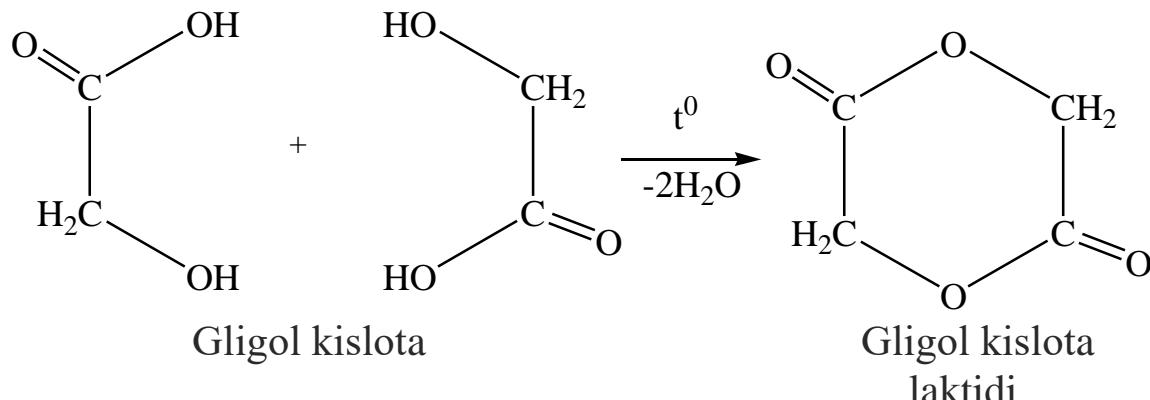
| | |
|--|---|
| $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$ | Sut kislota, α - oksipropion kislota, 2-oksipropan kislota |
| $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$ | β - oksipropion kislota 3-oksipropan kislota |
| $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$ | γ -oksimoy kislota 4-oksibutan kislota |

Oksikislotalar karbon kislotalarga nisbatan kuchli kislotalar bo'lib, kislotalarga va spirtlarga xos reaksiyalarga kirishadi.

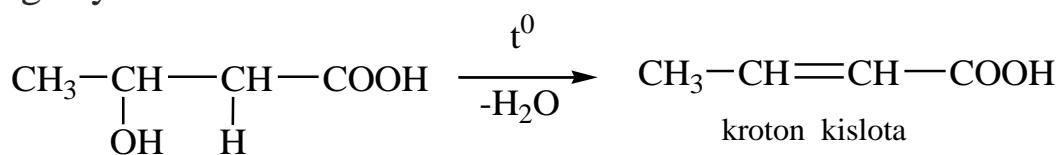
Ular molekulasidagi karboksil gruppasi hisobiga tuzlar, murakkab efirlar, galogenangidridlar, kislota amidlari, gidroksil gruppasi hisobidan esa alkogolyatlar, oddiy efirlar va Shu kabilarni hosil oladilar.

α -, β -, γ -oksikislotalar qizdirishga bo'lgan munosabati bilan bir-biridan farq qiladi:

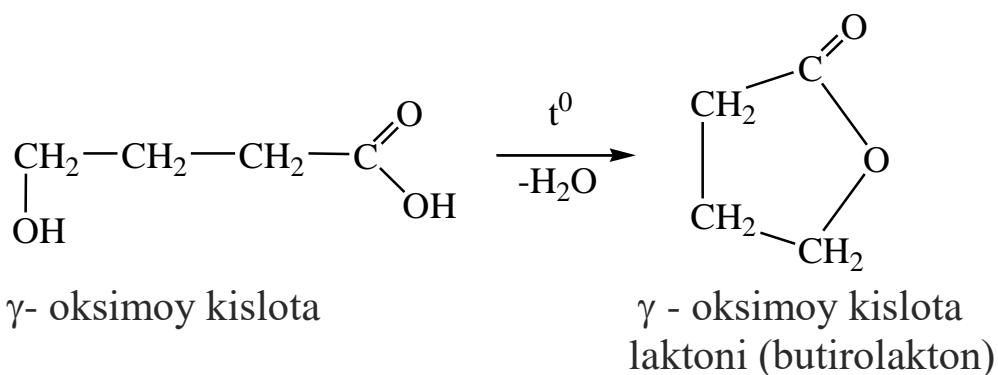
α -oksikislotalar qizdirilganda laktidlar deb ataladigan halqali murakkab efirlar hosil bo'ladi:



β -oksikislotalar qizdirilsa o'zidan suvni oson ajratib to'yinmagan kislotaga aylanadi:



γ - va δ -oksikislotalar qizdirilganda laktonlar deb ataladigan ichki murakkab efirlar hosil bo'ladi:



Laboratoriya ishlari

Asbob va idishlar: uzunligi 50 - 60 sm bo'lgan shisha naycha (havo sovitgichi) o'tkazilgan probka, 50 ml li tubi yumaloq kolba, gaz o'tkazish nayi o'rnatilgan probirka, shisha tayoqcha, gaz gorelkasi yoki spirt lampa, probirkalar shtativi bilan, voronkalar, filtr qog'oz.

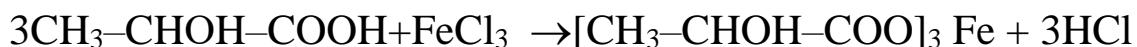
Reaktivlar: sut va limon kislotalar, limon kislotaning 5 % li eritmasi, temir (III)-xloridning 0,1 n va 5 % li eritmalar, fenolning suvdagi to'yingan eritmasi, xlorsirka kislota, bur, sut zardobi, konsentrangan sulfat kislota, o'yuvchi natriyning 0,5 n, 10 % li va 5 % li eritmalar, o'yuvchi kaliyning 0,5 n eritmasi, fenolftalein, mis sulfatning 0,5 n eritmasi, ammoniy gidroksidning 5 % li eritmasi, qizil lakmus qog'oz, kalsiy xloridning 5 % li eritmasi, yodning kaliy yoddagi 2 % li eritmasi, ohakli suv, vino kislotaning suvdagi 2 n eritmasi, Feling suyuqligi, distillangan suv.

α -Oksikislotalarga xos sifat reaksiya. α -gidroksikislotalar temir (III)-xlorid bilan eritmalarida sariq rangga bo'yalgan kompleks tuzlar hosil qiladi.

Temir (III)-xlorid eritmasi o'z rangi qo'ng'ir-sariq bo'lgani uchun tajriba to'g'ri chiqsin uchun unga fenol eritmasi qo'shib binafsha rangli

temir fenolyat xosil O'linadi. α -oksikislota fenolyatdan fenolni siqib chiqaradi va binafsha rangli eritma sariqda bo'yaladi.

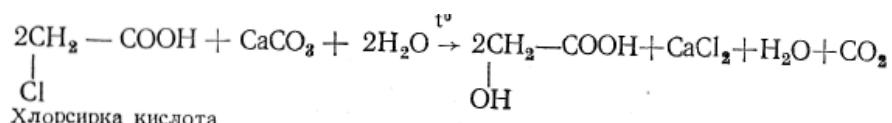
Probirkaga temir (III)-xloridning 0,1 n eritmasidan 0,5 ml quying va unga fenolning suvdagi to'yingan eritmasidan binafsha rang hosil bo'lgunicha qo'shing. Hosil qilingan temir fenolyat eritmasiga 1 ml sut kislota qo'shing. Eritma yashil-sariq rangga bo'yaladi:



Sut zardobida sut kislota borligini aniqlash. Sut zardobi oksikislotalarga xos sifat reaksiyani beradi. Chunki uning tarkibida erkin holdagi sut kislota bo'ladi.

Probirkaga temir (III)-xloridning 0,1 n eritmasidan 0,5 ml quying va unga fenolning suvdagi to'yingan eritmasidan binafsha rang hosil bo'lguncha qo'shing. So'ngra fenoltga qatiq yoki suzma zardobidan 1 ml qo'shsangiz sarg'ish-yashil rang hosil bo'ladi.

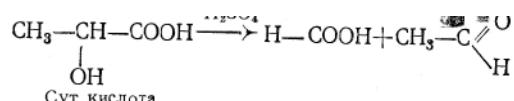
Glikol kislotaning olinishi. Glikol kislota xlorsirka kis-lotaning yoki uning kaliyli tuzining suvdagi eritmalarini kalsiy karbonat ishtirokida qizdirish bilan olinadi:



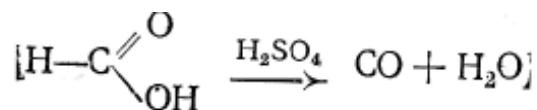
Tajriba mo'rili shkafda o'tkaziladi!

50 ml li yumaloq tubli kolbachada 3 g xlorsirka kislotani 10-12 ml distillangan suvda eriting va unga 7-8 g kukun holidagi bo'r qo'shing. So'ngra kolbachaning og'zini 50-60 sm uzunlikdagi shisha naycha (teskari havo sovitgichi) o'rnatilgan probka bilan berkiting va reaktsion aralashmani gaz gorelkasi alangasida qaynaguncha qizdiring. Qizdirishni karbonat angidrid pufakchalarining ajralishi tamom bo'lguncha davom ettiring. Shundan keyin glikol kislotaning suvdagi eritmasini ortiqcha miqdordagi kalsiy karbonatdan filtrlab oling va u bilan α -oksikislotalarga xos sifat reaksiyani qilib ko'ring.

Sut kislotani sulfat kislota bilan qizdirilganda parchalanishi. Gidroksikislotalar suyultirilgan sulfat kislota bilan qizdirilganda chumoli kislotaga va tegishli aldegid yoki ketonga parchalanadi.



Bordi-yu, qizdirish konsentrangan sulfat kislota ishtirokida olib borilsa, hosil bo'ladigan chumoli kislota darhol uglerod(II)-oksid bilan suvga parchalanadi:



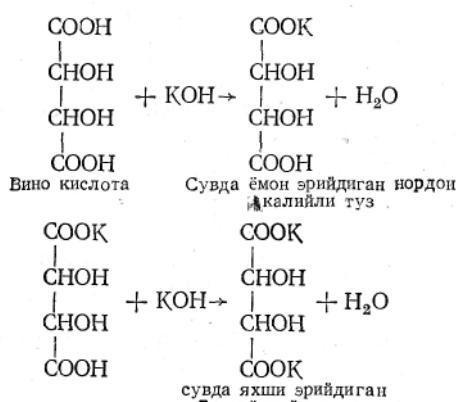
1. Probirkaga 0,5 ml sut kislota, 1 ml suv va 0,5 ml konsentrangan sulfat kislota quying. Aralashmani qaynaguncha qizdiring. Hosil bo'lgan sirka aldegidni aniqlash uchun reaktsion aralashmani sovitirg va uni o'yuvchi natriyning 10% li eritmasi bilan neytrallang. So'ngra unga 2-3 ml Feling suyuqligi qo'shing va gaz gorelkasi alangasiga tutib turib qaynating. Bunda qizil rangli mis(I)-oksid cho'kmasi hosil bo'ladi.

2. Gaz chiqarish nayi bor probirkada 0,5 ml sut kislota bilan Shuncha miqdorda konsentrangan sulfat kislota aralashmasini qizdiring. Ajralib chiqayotgan uglerod (II)-oksidni nay uchida yondiring. U ko'kish alanga berib yonadi.

Vino kislotaning kaliyli nordon va o'rta tuzlarining hosil qilinishi. O'ngga buruvchi vino kislota (tartrat kislota) tabiatda keng tarqalgan bo'lib, o'rta va nordon tuzlar hosil qiladi.

Vino kislotaning kaliyli nordon tuzi gazlamalarni bo'yagtsda va ularga gul bosishda xurush sifatida qo'llaniladi. Bu tuz suvda yomon eriydi. Kaliyli o'rta tuzi esa yaxshi eriydi.

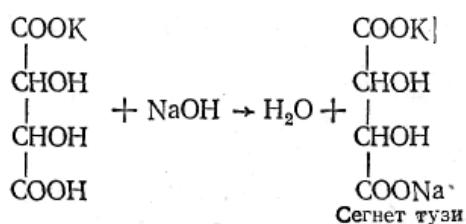
Probirkaga vino kislotaning suvdagi 2 n eritmasidan 0,5 ml, o'yuvchi kaliyning 0,5 n eritmasidan 2 ml va 1 tomchi fenolftalein quyib, qattiq chayqating. Bir ozdan so'ng nordon kaliy tartratning oq cho'kmasi hosil bo'ladi. Agar cho'kma tushmasa, probirka devorlarini shisha tayoqcha bilan ishqalash kerak. So'ngra gilos rang hosil bo'lguncha o'yuvchi kaliy eritmasidan tomchilatib qo'shing. Bunda cho'kma suvda yaxshi eriydigan o'rta tuzga aylanadi:



Segnet tuzining hosil qilinishi. Vino kislotaning kaliy-natriyli qo'sh tuzi NaOOC—CH(OH)—CH(OH)—COOK·4H₂O. Segnet tuzi nomi bilan meditsinada va laboratoriyalarda qo'llaniladi.

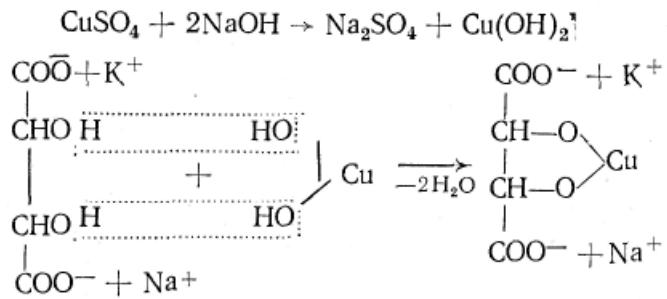
Probirkaga vino kislotaning suvdagi 2 n eritmasidan 0,5 ml, o'yuvchi kaliyning 0,5 n eritmasidan 2 ml quyib chayqating. Agar cho'kma hosil bo'lmasa, probirka devorlarini shisha tayoqcha bilan ishqalang. Hosil qilingan nordon kaliy tartrat cho'kmasi erib ketguncha unga o'yuvchi natriyning 0,5 n eritmasidan tomchilab qo'shing.

Olingen Segnet tuzi eritmasini navbatdagi tajriba uchun olib qo'ying:



Feling reaktivining olinishi. Segnet tuzi ishqoriy muhitda o'z molekulasidagi ikkita gidroksil gruppaning ancha harakatchan vodorod atomlari hisobiga mis, temir, qo'rg'oshin va boshqa og'ir metallarning gidroksidlari bilan reaksiyaga kirishib, ko'p atomli spirlarning alkogolyatlari tipidagi suvda yaxshi eriydigan kompleks birikmalarni hosil qilish xususiyatiga ega.

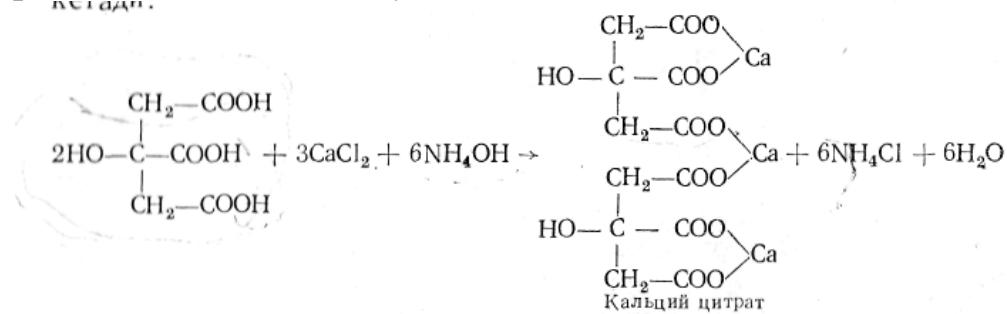
Segnet tuzining ikki valentli misli kompleks birikmasining ishqordagi eritmasi *Feling reaktiv* (suyuqligi) nomi bilan yuritiladi. Bu reaktiv aldegid va qandlarni oson oksidlash xossasiga ega. Shu boisdan u aldegid va qandlarni aniqlash uchun ishlatiladi. Feling suyuqligi moddalar bilan qizdirilganda uning tarkibidagi ikki valentli mis mis (I)-oksidgacha yoki elementar misgacha qaytariladi. Probirkaga mis sulfatning va o'yuvchi natriyning 0,5 n eritmalaridan 0,5 ml dan quying. Mis (II)-gidroksidning havo rang cho'kmasi hosil bo'ladi. Unga avvalgi tajribada hosil qilingan Segnet tuzi eritmasidan qo'shib chayqating. Bunda havo rang cho'kma eriydi va to'q ko'k rangli eritma (Feling suyuqligi) hosil bo'ladi:



Limon kislota kalsiyli va temirli tuzlarining olinishi. Limon kislota uch asosli kislota bo'lib, asoslar bilan tuzlar hosil qiladi. Uning kalsiyli va temirli tuzlari, ayniksa, diqqatga sazovordir.

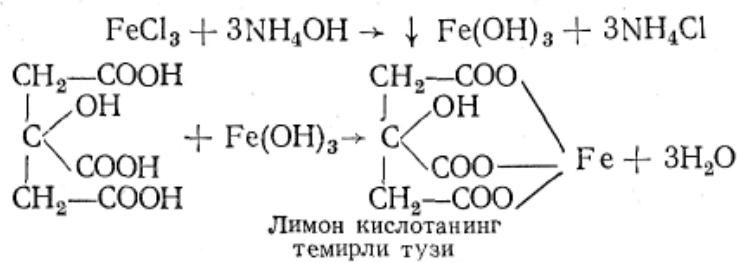
1. Limon kislotaning kalsiyli o'rta tuzi (kalsiy tsitrat) suvda yaxshi, issiq suvda esa yomon eriydi. Limon kislotani aralashmalaridan ajratib olish uning Shu xossasiga asoslangan.

Probirkaga limon kislotaning 5% li eritmasidan 0,5-1 ml quying va unga ammiakning 5% li eritmasidan neytral reaksiyagacha (lakmus bilan sinab ko'ring) tomchilatib quying. So'ngra kalsiy xloridning 5% li eritmasidan 0,5-1 ml qo'shing va gaz gorelkasi alangasida ehtiyyoglik bilan qizdiring. Bunda kalsiy tsitratning oq cho'kmasi hosil buladi. Agar suyuqlik sovitilsa cho'kma yana erib ketadi:

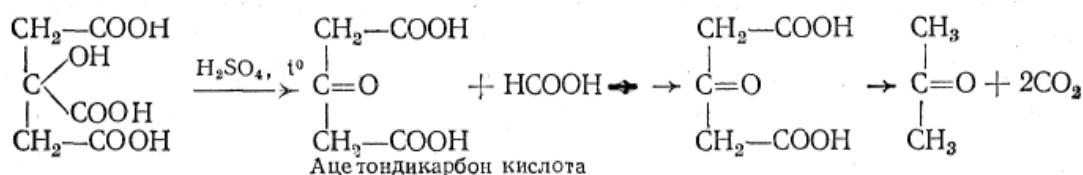


2. Limon kislotaga temir gidroksid yoki temir oksid ta'sir ettirilganda suvda yaxshi eriydigan temir tsitrat hosil bo'ladi (limon kislotaning zanglagan dog'larini ketkizish uchun ishlatilishi Shunga asoslangan).

Probirkaga temir (III)-xloridning 5% li eritmasidan 1 ml quyiig va ynga temir (III)-gidroksid cho'kmasi hosil bo'lgunicha ammoniy gidroksidning 5% li eritmasidan tomchilatib qo'shing. So'ngra cho'kmasi bor eritmani chayqatib turib unga limon kislotaning 5% li eritmasidan bir necha tomchi qo'shing. Bunda cho'kma yo'qoladi, Chunki limon kislotaning suvda yaxshi eriydigan temirli tuzi hosil buladi:



Limon kislotaning konsentrangan sulfat kislota bilan qizdirilganda parchalanishi. Limon kislota konsentrangan sulfat kislota ta'sirida Chumoli kislota bilan adetondikarbon kislotaga parchalanadi. Chumoli kislota, o'znavbatida, uglerod (II)-oksid bilan suvga, atsetondikarbon kislota esa karbonat angidrid bilan atsetonga



Ikkita probirka olib, birinchisiga 1-2 ml ohakli suv va ikkinchisiga yodning kaliy yodiddagi 2% li eritmasidan 2 ml quying. Ikkinchi probirkaga yod eritmasi rangsizlangunicha o'yuvchi natriyning 5% li eritmasidan bir necha tomchi qo'shing.

Boshqa probirkaga 1 g limon kislota va 1-2 ml konsentrangan sulfat kislota soling. Probirka gaz o'tkazish nayi o'rnatilgan probka bilan berkiting. So'ngra ehtiyyotlik bilan gaz gorelkasi alangasida qizdiring. Reaktsion massa ko'piklay boshlagandan so'ng ajralib chiqayotgan gazni nay uchida yondiring. U uglerod (II)-oksidga xos ko'kish alanga bilan yonadi. Qizdirishni to'xtatmay turib, nayning uchini avval, ohakli suv solingan birinchi probirkaga, so'ngra yod eritmasi solingan ikkinchi probirkaga tushiring. Bunda chiqayotgan karbonat angidrid ta'sirida ohakli suv loyqalanib kalsiy karbonat cho'kmasi hosil bo'ladi, ajralib chiqayotgan atseton ta'sirida esa ikkinchi probirkada yodoformga xos hidli sariq kristallar hosil bo'ladi.

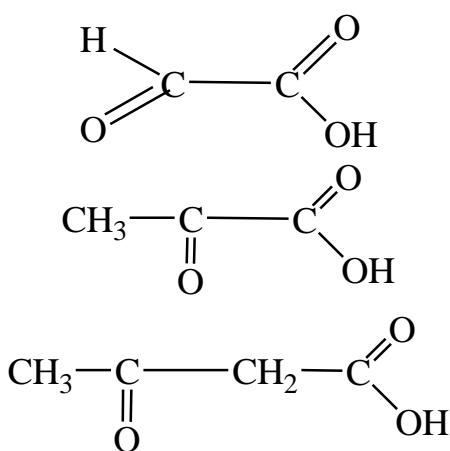
Masala va mashqlar

1. $C_5H_{10}O_3$ tarkibli oksikislotalarning struktura formula-larini yozing va ularni sistematik nomenklatura bo'yicha nomlang. Bu oksikislotalarning qaysi birida asimmetrik uglerod atomlari bor?
2. Quyidagi birikmalarning qaysilari optik aktiv?
 - a) izopropilsirka kislota,
 - b) bromqahrabo kislota,
 - v) 2-butanol,
 - g) izoamil spirt,
 - d) 3,4-dibrompentan,
 - e) α -oksimoy kislota.
3. Quyidagi birikmalardan sut kislota olish reaksiyasi tenglamalarini yozing:
 - a) atsetaldegid, b) propion kislota, v) α -ketopropion(pirouzum) kislota, g) α -xlorpropion kislota.
4. Quyidagi kislotalar qizdirilganda qanday mahsulotlar hosil bo'ladi?
 - a) α -oksiizomoy kislota,
 - b) β -metil- γ -oksivalerian kislota,
 - v) 3-oksigeksan kislota,
 - g) β -oksiglutar kislota.
5. $HOCH_2CH(OH)CH(OH)CH_2OH$ tuzilishiga ega bo'lgan birikmaning nechta stereoisomeri bor? Ularning qaysilari L-qatorga va qaysilari D-qatorga kiradi?
6. Sut kislota bilan sirka angidrid, fosfor (V)-xlorid va etil spirt o'rtaida boradigan reaksiyalar tenglamalarini yozing.

ALDEGIDO- VA KETONOKISLOTALAR. TAUTOMERIYA

Aldegidokislotalar molekulasida ham aldegid, ham karboksil gruppaları, ketonokislotalar esa ham karbonil, ham karboksil gruppaları bo'lgan organik moddalardir.

Glioksil kislota aldegidokislotalarning, pirouzum va atsetosirka kislotalar esa ketonokislotalarning muhim vakillaridir



Glioksil kislota yoki glioksal kislota,
2-oksosirka kislota.

Pirouzum kislota,
 α -ketopropion kislota,
2-oksopropan kislota.
Atsetosirka kislota,
 β -ketomoy kislota,
3-oksobutan kislota.

Glioksil kislota tabiatda keng tarqalgan (xom mevalar tarkibida uchraydi) bo'lib, tirik organizmlarda modda almashinuvining oraliq mahsuloti hisoblanadi. U aldegidlar singari kumush-kuzgu reaksiyasini beradi, NaHSO₃ ni va HCN ni biriktiradi, oksim, gidrazon, fenilgidrazon va semikarbazonlar hosil qila oladi. Karboksil gruppasi hisobidan karbon kislotalarga xos bulgan reaksiyalarga ham kirishadi.

Pirouzum kislota hayvonlarda oqsil va uglevodlarning hazm bo'lish jarayonida oraliq mahsulot sifatida hosil bo'ladi va muhim biologik rol o'ynaydi. U 165°C da qaynaydigan, suvda yaxshi eriydigan, sirka kislotaga xos hidli suyuqlik, kislota xossasi propion kislotadan kuchli. Chunki =C=O gruppera ta'sirida karboksilning vodorodi ancha harakatchan bo'lib qoladi.

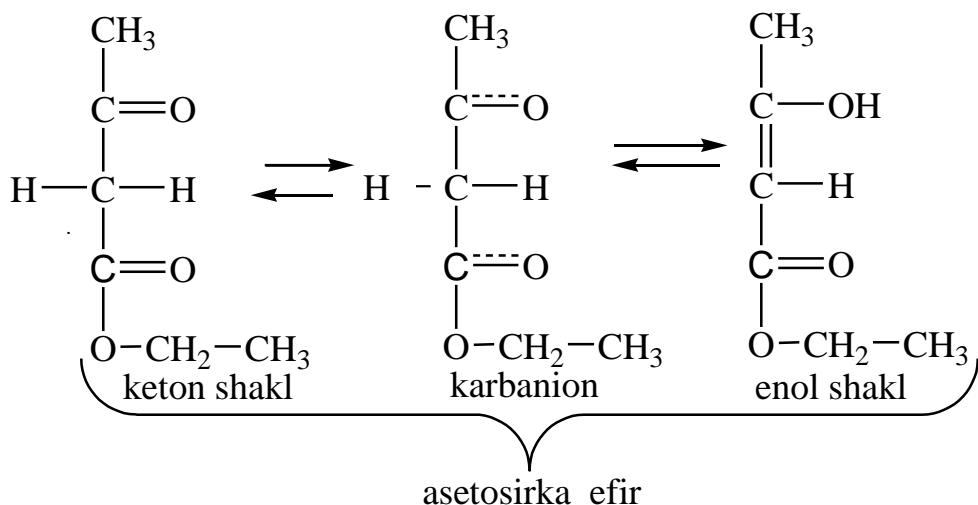
Ketonokislotalar =C=O gruppera hisobiga ketonlarga, —COOH gruppera hisobiga esa kislotalarga xos reaksiyalarga kirisha oladi.

Atsetosirka kislota barcha β -ketonokislotalar singari beqaror bo'lib, sal qizdirilganda karbonat angidrid bilan atsetonga parchalanadi.

Bu kislotaning etil efiri atsetosirka efir nomi bilan organik sintezda turli kislota va ketonlarni hosil qilishda ishlatiladi. Atsetosirka efir xudi ikki xil moda β -ketonokislota va to'yinmagan oksikislota) aralashmasi kabi reaksiyaga kirishadi. Shu boisdan ham atsetosirka efirning tuzilishi ko'p olimlarning diqqatini jalb etdi va ko'p bahslashuvlarga sabab bo'ldi.

Ko'p kimyoviy reaksiyalar natijasida uning o'z-o'zidan bir-biriga o'ta oladigan ikki xil modda aralashmasidan iboratligi aniqlandi.

Atsetosirkka efirdagi metilen gruppa vodorodlari ikkita karbonil ta'sirida juda harakatchan holatda bo'ladi. U ugleroddan oson ajralib karbonil gruppaga birikadi va enol forma hosil qiladi:



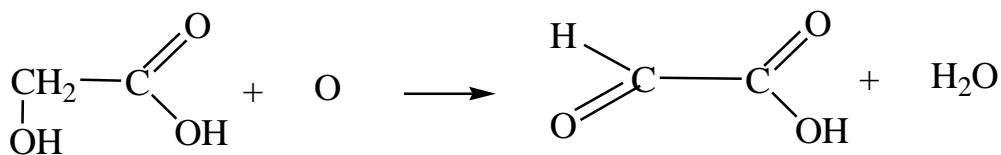
Atsetosirkka efir tarkibida xona haroratsida 93% keton forma va 7% enol forma bo'ladi. Bu formalarni bir-biridan ajratish mumkin. Lekin bir ozdan so'ng ular ma'lum dinamik muvozanat ruy berguncha yana bir-biriga o'tadi.

Laboratoriya ishlari

Asbob va idishlar: kichik kimyoviy stakancha, gaz gorelkasi yoki spirt lampa, suv hammomi, voronka, filtr qog'oz, probirkalar shtativi bilan, pipetkalar.

Reaktivlar: xlorsirkka kislota, bo'r yoki marmar, o'yuvchi natriyning 10% li eritmasi, kaliy permanganatning 1% li eritmasi, 96 % li etil spirt, glioksil kislotaning 5% li eritmasi, pirogallolning konsentrangan sulfat kislotadagi 1% li eritmasi, pirouzum kislotaning suvdagi eritmasi, kumush oksidning ammiakdagi yangi tayyorlangan eritmasi, atsetosirkka efir, temir (III)- xlоридning 0,1 n eritmasi, bromli suv, distillangan suv.

Glioksil kislotaning hosil qilinishi. Glioksil kislota laboratoriya sharoitida glikol kislotayi kaliy permanganatning suvli yoki kuchsiz ishqoriy eritmalari bilan oksidlash orqali olinadi:



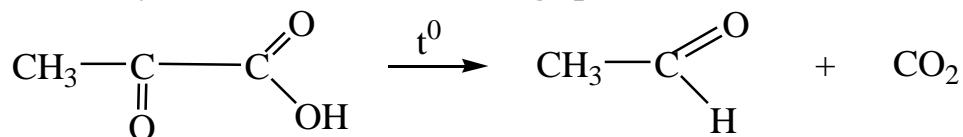
Kichik kimyoviy stakanchada 2 g xlorsirka kislotani bir necha ml distillangan suvda eriting va unga 4-5 g maydalangan kalsiy karbonat (bo'r yoki marmar) qo'shib, aralashmani qaynaguncha qizdiring. Reaksiyani karbonat angidridning ajralishi tamom bo'lguncha davom ettiring. Glikol kislotaning hosil qilingan suvdagi eritmasini filtrlab, kalsiy karbonat cho'kmasidan ajrating va o'yuvchi kaliyning 10% li eritmasi bilan neytrallang. So'ngra neytral eritmaga kaliy permanganatning suvdagi 1% li eritmasidan tomchilab qo'shing. Kaliy permanganat eritmasi qo'shishni yo'qolmaydigan barqaror pushtirang hosil bo'lguncha davom ettiring. Glioksil kislotaning olingan eritmasini filtrlang va uning hajmiga nisbatan ikki marta ko'p miqdorda 96% li etil spirt qo'shing. Bunda glioksil kislotaning spirtda qiyin eriydigan kaliyli tuzi cho'kmaga tushadi.

Glioksil kislotaga xos sifat reaksiya. Glioksil kislota kuchli ishqoriy muhitda pirogallol bilan o'ziga xos rang beradi.

Probirkaga glioksil kislotaning 5% li eritmasidan 1-2 ml quying va unga pirogallolning konsentrangan sulfat kislotadagi 1 % li eritmasidan taxminan shuncha qo'shing. Aralashmani ehtiyotlik bilan qizdiring. Bunda suyuqlik asta-sekin to'q-sariq rangga bo'yaladi. Unga bir oz suv qo'shilsa to'q-qizil rang hosil bo'ladi.

Pirouzum kislotaning qizdirilganga parchalanishi. Pirouzum kislota qizdirilganda sirka aldegid va karbonat angidridga parchalanadi. Hosil bo'lgan sirka aldegidni kumush-kuzgu reaksiyasi orqali aniqlash mumkin.

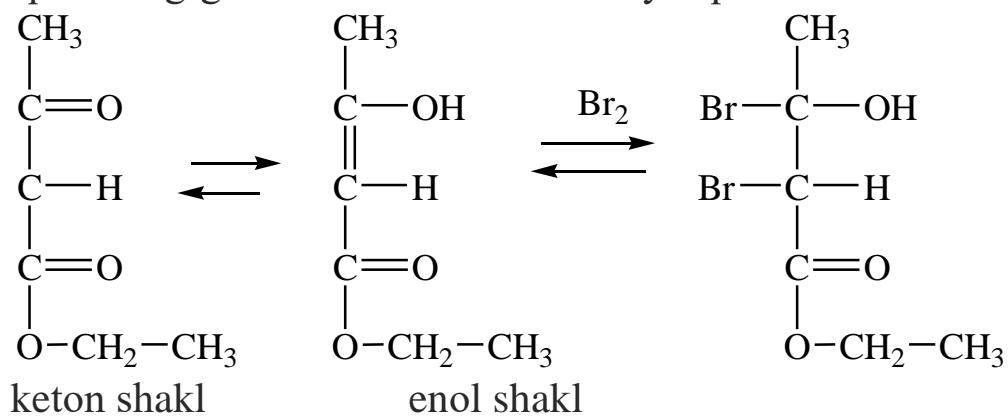
Probirkaga pirouzum kislotaning suvdagi eritmasidan 3-4 ml soling va uni suv hammomida 6-7 minut qizdiring. So'ngra unga kumush oksidning yangi tayyorlangan ammiakdagi eritmasidan 2-3 ml qo'shing va qizdirishni davom ettiring. Probirka devorida kuzgusimon kumush qavat hosil bo'ladi yoki kumush metalining qora cho'kmasi hosil bo'ladi:



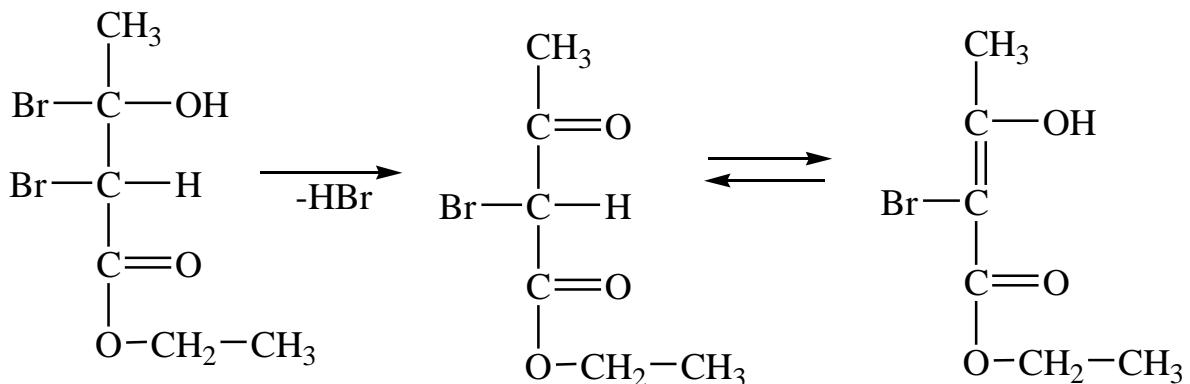
Atsetosirka efirning keto-enol tautomeriyasi. Avval aytib o'tilganidek, atsetosirka efir bir-biriga o'tib turadigan keton va enol formalarda mavjud bo'ladi.

Probirkaga 0,5 ml atsetosirka efir soling va unga temir (III)-xloridning 0,1 n eritmasidan 0,5 ml qo'shing. Bunda suyuqlik binafsha rangga bo'yaladi. So'ngra 0,5 ml bromli suv qo'shsangiz, binafsha rang tezda yo'qoladi va yana darhol paydo bo'ladi. Shundan keyin yana 1,5-2 ml bromli suv qo'shilsa, binafsha rang butunlay yo'qoladi.

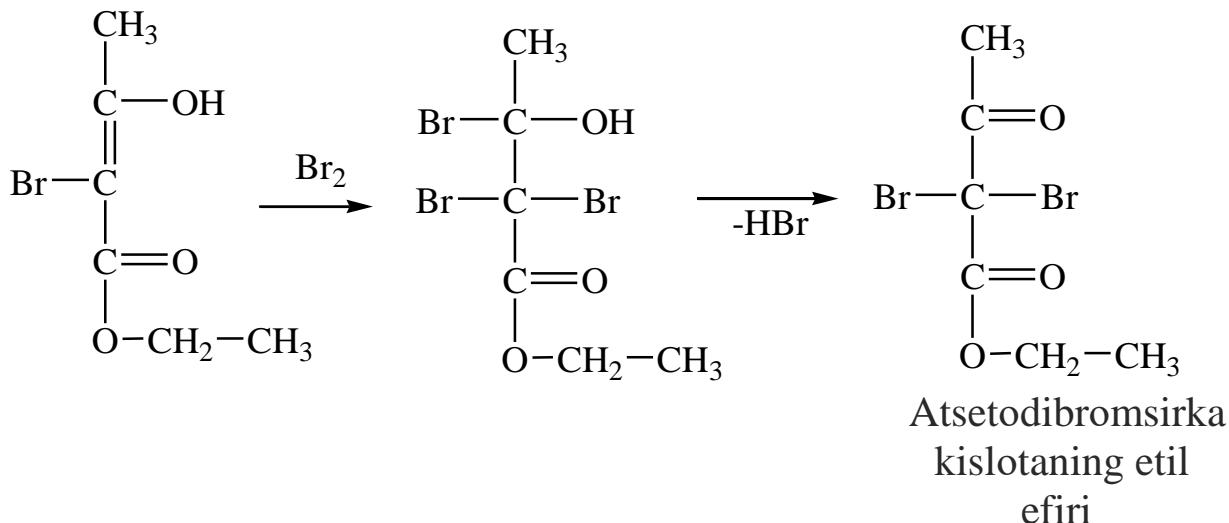
Temir (III)-xlorid qo'shilganda binafsha rangning hosil bo'lishi atsetosirka efirda enol forma borligini ko'rsatadi. Bromli suv qo'shilganda brom qo'sh bog'ga birikadi va enol forma yo'qoladi:



Enol shaklning yo'qolishi dinamik muvozanatning buzilishiga olib keladi va qolgan keton forma yana o'z-o'zidan enol formaga o'tadi. Shuning uchun ham yo'qolgan binafsha rang yana paydo bo'ladi:



1,5-2 ml bromli suv qo'shganda enol gidroksilini hosil qilish xususiyatiga ega bo'lgan harakatchan vodorod atomlari bo'limgan atsetodibromsirka kislotaning etil efiri hosil bo'ladi va natijada binafsha rang butunlay yo'qoladi:



Masala va mashqlar

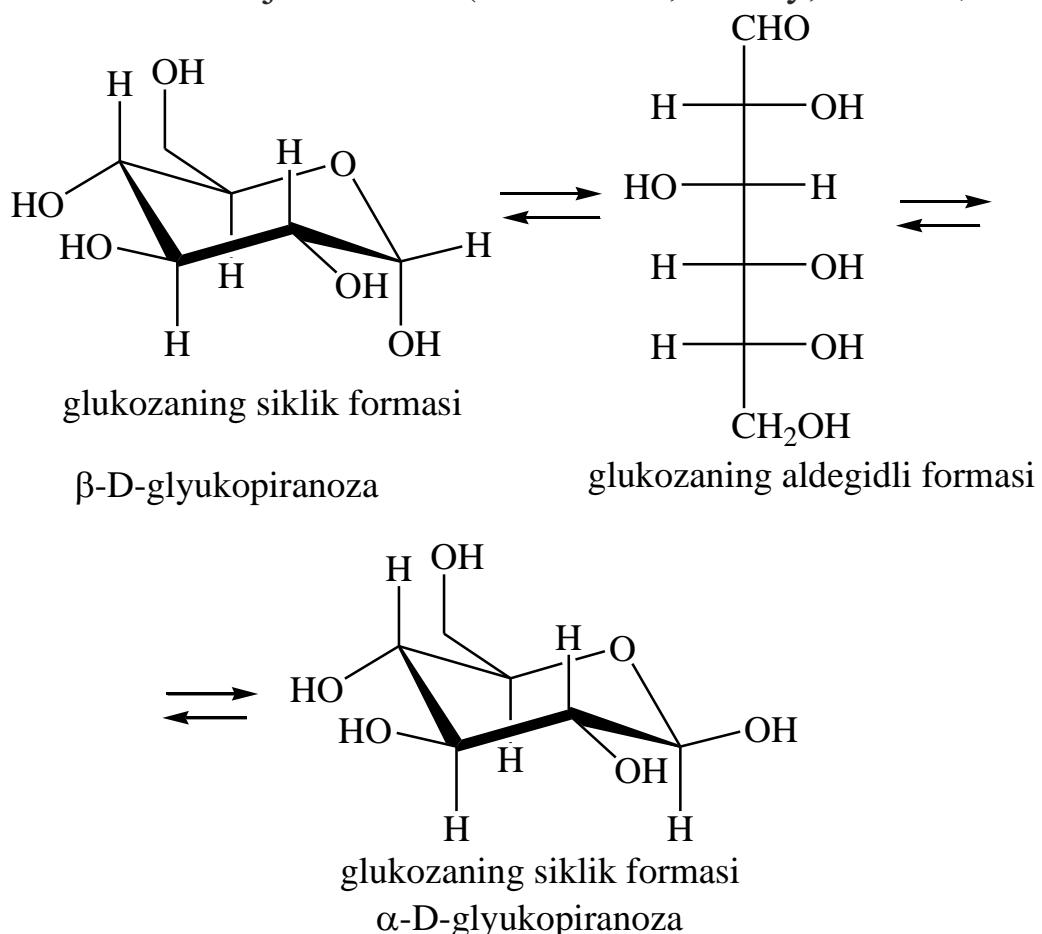
- $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3$ tarkibli ketokislota izomerlarining formulalarini yozing va ularning nomini ayting.
- Quyidagi birikmalarning struktura formulalarini yozing:
 a) α -xlor- β -ketovalerian kislota; b) γ -ketovalerian kislota;
 v) α,β -dimetilkapron kislota; g) α, α -dimetil- β -ketomoy kislota;
 d) metilatsetosirka efir; e) izopropilatsetosirka efir.
- Quyidagi birikmalarning qaysilari keton va enol formalarda mavjud bo'la oladi:
 a) geksandion-2,4; b) 3,4-dimetilgeptandion-2,5; v) β -ketovalerian kislotaning etil efiri;
- 3-xlor-2-butanoldan α -metilatsetosirka kislota olish usulini ko'rsating.
- Pirouzum kislota bilan: a) NaHSO_3 ; b) HCN ; v) $\text{H}_2\text{N}-\text{OH}$; g) fenilgidrazin; d) atsetil xlorid (piridin ishtirokida) birikmalari o'rtaida boradigan reaksiyalar tenglamalarini yozing.
- Natriyatsetosirka efir bilan: a) 2-brompropan; b) atsetilxlorid; v) xloratseton; g) xlorsirka kislotaning etil efiri o'rtaida boradigan reaksiyalar tenglamalarini yozing. Hosil bo'ladigan birikmalarning nomini ayting.

MONOSAXARIDLAR

Monosaxaridlardan kimyoviy xossalari ko'ra uglerod atomlari soni to'rttadan kam bo'lmasdan bo'lmagan ko'p atomli aldegidospirtlar yoki ketonospirtlardir.

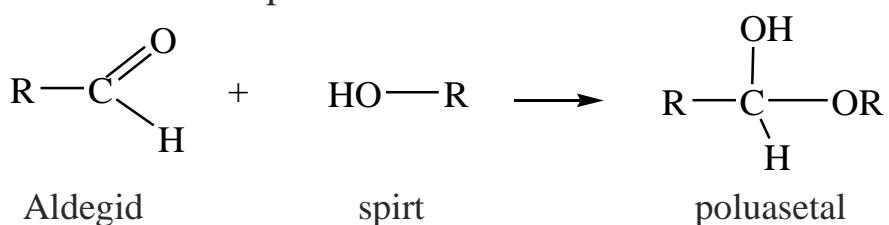
Aldegid gruppasi bor bo'lgan monosaxaridlardan (riboza, glyukoza) *aldozalar* va keton gruppasi bor bo'lgan monosaxaridlardan (ribuloza, fruktoza) *ketozalar* deyiladi.

Monosaxaridlardan suvdagi eritmalarida faqat ochiq zanjirli aldegid formada mavjud bo'lmasdan, balki tautomer siklik (poluatsetalli) formalarda ham mavjud bo'ladi (A. A. Kolli, 1870 y; Tollens, 1883 y).



Monosaxaridlarning (masalan, glyukoza) aldegidli formasidan tsiklik formalarining hosil bo'lishi ikki xil mexanizm bilan boradi.

1. Ma'lumki, aldegidlar spirtlar bilan reaksiyaga kirishib poluatsetallar hosil qiladi:

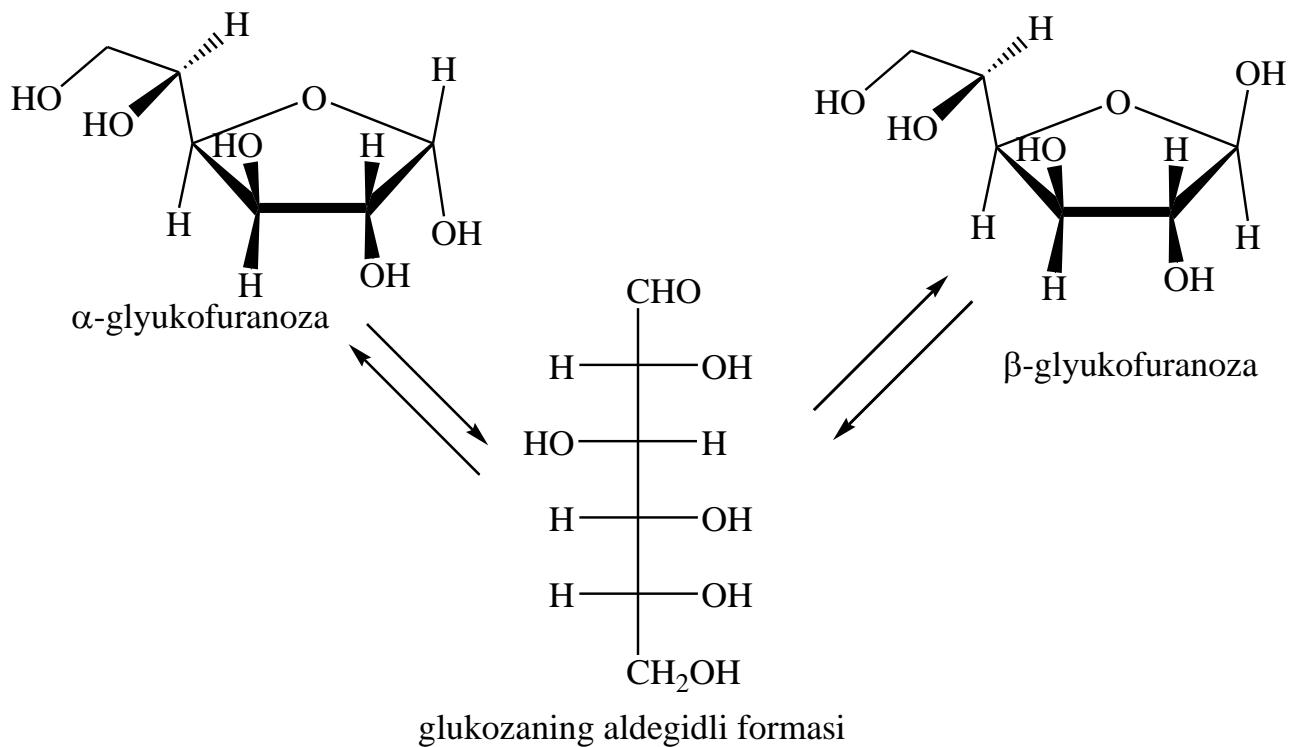


Glyukozaning aldegid gruppasi fazoda 4- va 5-uglerod atomlari bilan bog'langan hidroksil gruppalarga yaqin joylashgan. Shuning uchun ham har bir glyukoza molekulasida quyidagi reaksiya borishi mumkin.

2. Glyukozaning aldegid formasini suv molekulasini oson biriktirib, glyukozaning hidratli formasiga o'tadi.

Suvdagagi eritmalarida monosaxaridlarning aldegid formalari tsiklik formalarga (va aksincha) o'tib turadi.

Glyukoza suvdagi eritmalarida qisman α - va β -glyukofuranozalar (besh a'zoli tsikli bor qandlar) ko'rinishida ham mavjud bo'ladi:



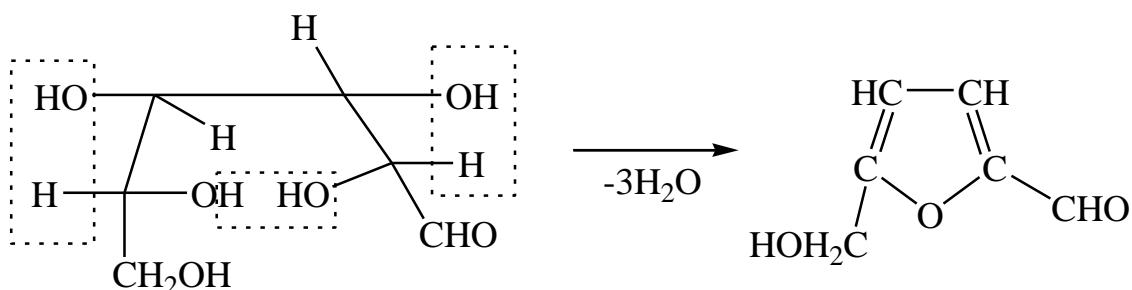
Laboratoriya ishlari

Asbob va idishlar: probirkalar, probirka tutqich, suv hammomi, ingichka shisha nay, gaz gorelkasi yoki spirt lampa, filtr qog'oz, shisha tayoqcha, pipetka.

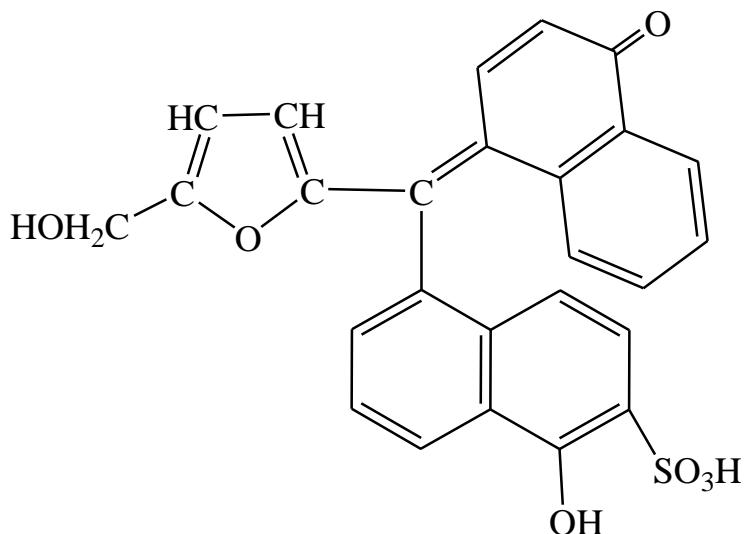
Reaktivlar: glyukoza, glyukozaning 1-2 % li, 3 % li, 5 % li va 10 % li eritmalari, fruktozaning 1-2 % li va 3 % li eritmalari, galaktozaning 3 % li eritmasi, saxarozaning 1-2% li eritmasi, kraxmalning 1-2 % li eritmasi, α -naftolning spirtdagi 5 % li va 15 % li eritmalari, konsentrangan sulfat kislota, ohak suti, fenolftalein, o'yuvchi natriyning 10 % li, 40 % li va 2 n eritmalari, mis sulfatning 5 % li eritmasi, etil spirtning 50 % li eritmasi, formaldegidning 10 % li eritmasi, fuksinsulfit kislota eritmasi, kumush oksidning 0,2 n eritmasi, Feling suyuqligi, benzoil xlorid, bromli suv, temir (III)-xloridning 1 % li eritmasi, bariy hidroksidning 0,3% li eritmasi, formalin, rezortsin, konsentrangan xlorid kislota, etil spirt.

Uglevodlar va α -naftolning o'zaro reaksiyasi (Molish reaksiyasi). Uglevodlar va α -naftolning o'zaro rangli reaksiyalari (Molish, 1886 y.) juda seziluvchan reaksiya bo'lib, uning mohiyati quyidagicha.

Barcha uglevodlar konsentrangan sulfat kislota ta'sirida parchalanadi va furfurol yoki uning hosilalarini hosil qiladi. Masalan, aldogeksozalardan quyidagi sxema bo'yicha oksimetilfurfurol hosil bo'ladi:



Furfurol va 5-oksimetilfurfurol sulfat kislota ta'sirida sulfolanganda ikki molekula α -naftol bilan kondensatlanish reaksiyasiga kirishib, rangli birikmalar hosil qiladi. Masalan, geksozalardan hosil bo'ladigan rangli birikmaning tuzilishi quyidagicha:



Probirkaga bironta uglevod (glyukoza, fruktoza, saxaroza, kraxmal) ning suvdagi suyultirilgan eritmasidan 6-8 tomchi va α -naftolning spirtdagi 15% li eritmasidan 2-3 tomchi soling. Probirkani qiyaroq holda ushlang va uning devori bo'ylab ehtiyyotlik bilan (aralashmani chayqatmasdan) pipetkadan 1 ml konsentrangan sulfat kislotani tomchilatib qo'shing. Bunda sulfat kislota probirka tubiga tushadi va ikala suyuqlik chegarasida sekin-asta binafsha rangli halqa hosil bo'ladi. Aralashmani qaynab turgan suv hammomida bir oz qizdiring. Binafsha rangning hosil bo'lishi tezlashadi.

Bu reaksiyada α -naftol o'rniiga furfurol hosilalari bilan kondensatlanish reaksiyasiga kirishib, rangli birikmalar hosil qila oladigan boshqa moddalar (timol, rezortsin, difenilamin) ni ham ishlatish mumkin. Bunda timol - qizil, rezortsin - qizil g'isht rang, difenilamin esa ko'k rang hosil qiladi.

Bu reaksiya juda intensiv, unga juda oz mikdorda filtr qog'oz bo'lakchalari (kletchatka) aralashgan bo'lsa ham yaxshi natija berishi mumkin. Shuning uchun ham tajriba o'tkazayotganda moddada yoki probirkada filtr qog'oz bo'lakchalari bo'lmasligi shart.

Uglevodlar sinfiga mansub bo'limgan ba'zi bir birikmalar (molekulasida glyukoza qoldig'i bor tannin, glyukoproteidlar, pirogallol) ham α -naftol bilan yuqoridagidek reaksiyaga kirishadi.

Kalsiy glyukozatning olinishi. Monosaxaridlar ko'p atomli spirtlar kabi ayrim metallarning gidroksidlari va oksidlari bilan reaksiyaga kirishib, alkogolyatlar tipidagi tuzsimon birikmalarni - *saxaratlarni* hosil qiladi. Bunday birikmalar odatda suvda yaxshi eriydi. Monosaxaridlarning saxaratlari eritmalarida gidrolizlanadi va ular ishqoriy muhitga ega bo'ladi.

Glyukoza kalsiy oksid bilan reaksiyaga kirishib, S6N12Ov-SaO tarkibli saxarat hosil qiladi. Saxaratga karbonat angidrid ta'sir ettirilganda kalsiy karbonat cho'kmaga tushadi:



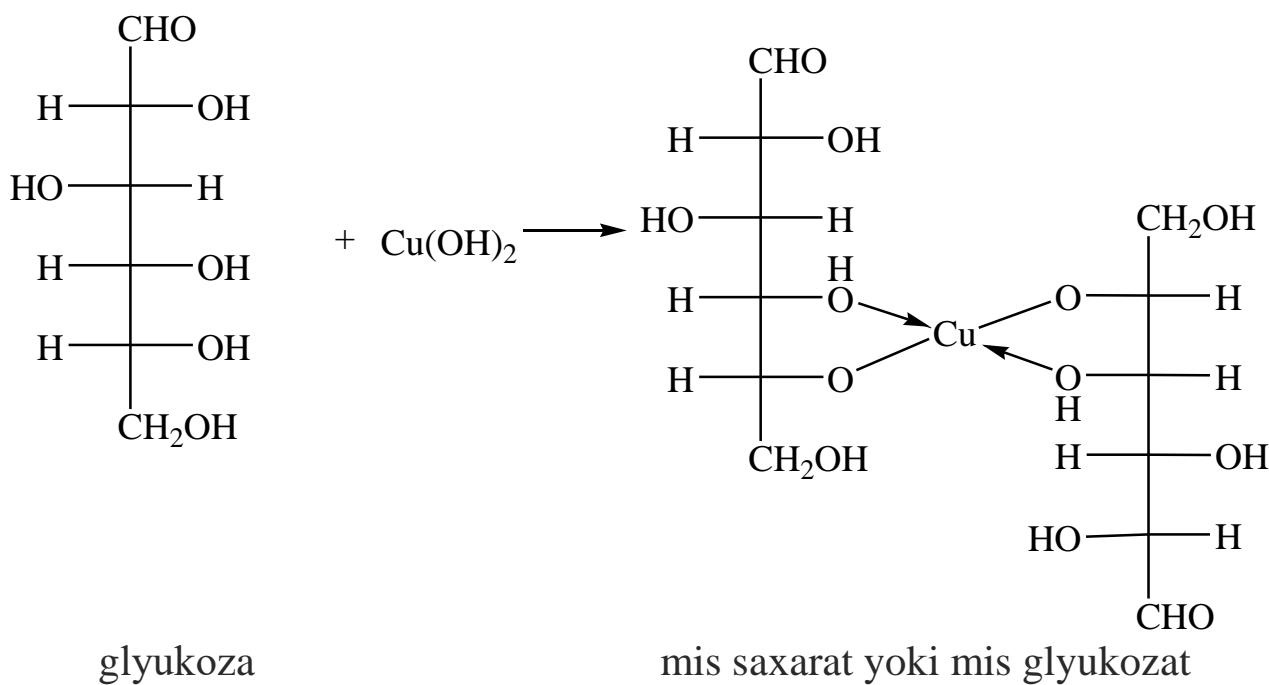
Probirkaga glyukozaning yangi tayyorlangan 10% li eritmasidan 3 ml quying va unga kuchli chayqatib turgan holda yangi tayyorlangan ohak sutidan kalsiy gidroksidning to'liq cho'kmasi hosil bo'lguncha tomchilatib qo'shing. Ortiqcha ohak borligidan loyqalangan aralashmani filtrlang, filtratni uchta probirkaga bo'ling.

Birinchi probirkadagi eritmaga pipetka orqali o'pkangizdan chiqadigan havoni puflang. Bunda kalsiy karbonat cho'kmasi hosil bo'ladi. Ortiqcha karbonat kislota ta'sirida kalsiy karbonat cho'kmasi suvda ancha yaxshi eriydigan bikarbonatga aylanadi. Shuning uchun ham, avval hosil bo'lgan cho'kma tezda yo'qoladi.

Ikkinci probirkadagi eritmaga 1-2 tomchi fenolftalein tomizing. Bunda suyuqlik qizg'ish-pushti rangga bo'yaladi. Demak, eritmaning muhiti ishqoriy ekan.

Uchinchi probirkadagi eritmani qaynaguncha qizdiring. Bunda suyuqlik tezda qo'ng'ir tusga kiradi. Chunki glyukoza ishqoriy muhitda qizdirilganda smolalanadi.

Glyukozada gidroksil gruppalarining borligini isbotlash. Probirkaga glyukozaning yangi tayyorlangan 5% li eritmasidan 3 ml va o'yuvchi natriyning 10% li eritmasidan 1 ml quying. Hosil qilingan aralashmaga mis sulfatning 5% li eritmasidan 2-3 tomchi qo'shib chayqating. Bunda, avval, hosil bo'lgan mis (II)-gidroksidning cho'kmasi darhol eriydi va ko'k rangli mis glyukozatning tiniq eritmasi hosil bo'ladi. Mis (II)-gidroksidning erishi glyukozada gidroksil gruppalar borligini ko'rsatadi:



Bu reaksiyani mis glitseratning olinish reaksiyasi bilan taqqoslang.

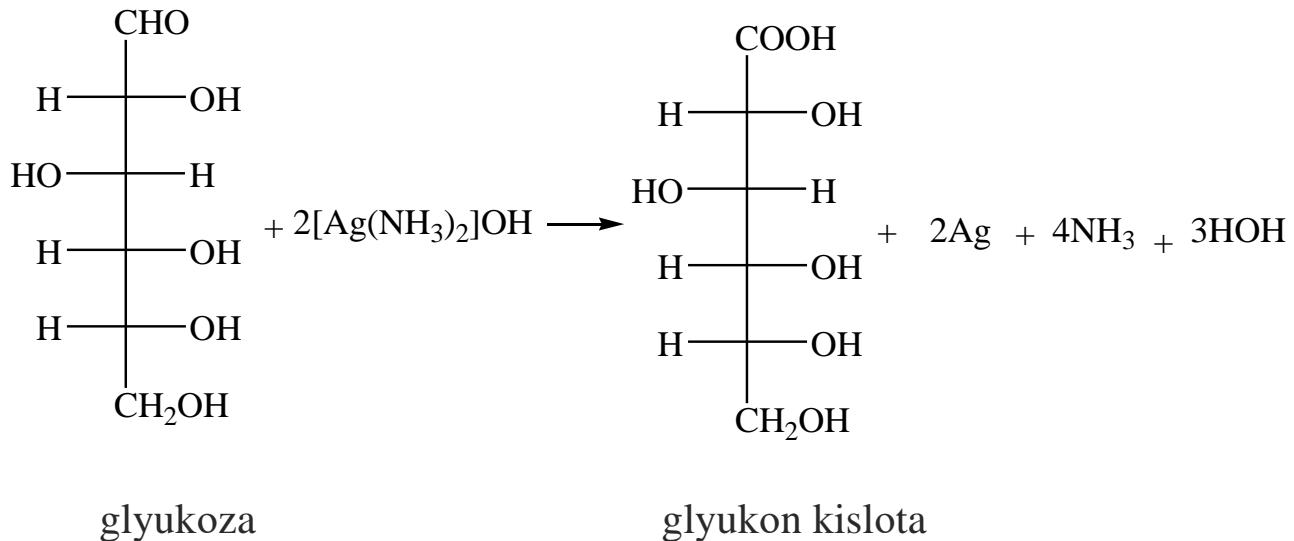
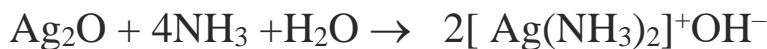
Monosaxaridlarning tuzilishi va ularning xossalari. Uchta probirka oling va ulardan biriga glyukozaning 10% li eritmasidan 2 ml, ikkinchisiga etil spirtning suvdagi 50% li eritmasidan 2 ml hamda uchinchisiga formaldegidning 10% li eritmasidan 2 ml quying. So'ngra har qaysi probirkaga fuksin sulfit kislotaning yangi tayyorlangan eritmasidan 1-2 tomchidan qo'shing.

Formaldegid eritmasi solingan probirkadagi aralashma darhol aldegidlarga xos binafsha rangga bo'yaladi. Qolgan ikkita probirkadagi aralashmaning rangi esa o'zgarmaydi. Agar glyukoza eritmasi solingan probirka bir necha soat tinch qoldirilsa, suyuqlik asta-sekin binafsha rangga bo'yaladi. Bu tajriba glyukozaning siklik formalari uning suvdagi eritmalarida ochiq zanjirli (aldegidli) formaga o'tishini isbotlaydi.

Monosaxaridlar bilan kumush oksidning ammiakdagi eritmasining o'zaro reaksiyasi (kumush ko'zgu reaksiyasi). Aldoza va ketozalar ishqoriy muhitda kumush oksid ta'sirida oson oksidlanadi.

Dastlab, qaynoq ishqor eritmasi bilan, so'ngra suv bilan yaxshilab yuvilgan probirkaga kumush oksidning 0,2 n eritmasidan 1 ml va o'yuvchi natriyning 2 n eritmasidan 2 ml soling. Hosil bo'lган kumush gidroksid cho'kmasi erib ketgunicha ammiakning 2 n eritmasidan tomchilatib qo'shing. Probirkadagi aralashmaga glyukozaning 1% li eritmasidan 1 ml qo'shing va probirkani 70-80°C gacha isitilgan suv hammomiga bir necha minut quyib quying. Agar probirka toza bo'lsa reaksiyada ajralgan kumush

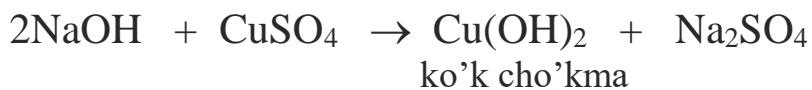
uning devorlarida yaltiroq ko'zgu qavatini hosil qiladi. Aks holda qora cho'kma hosil bo'ladi:

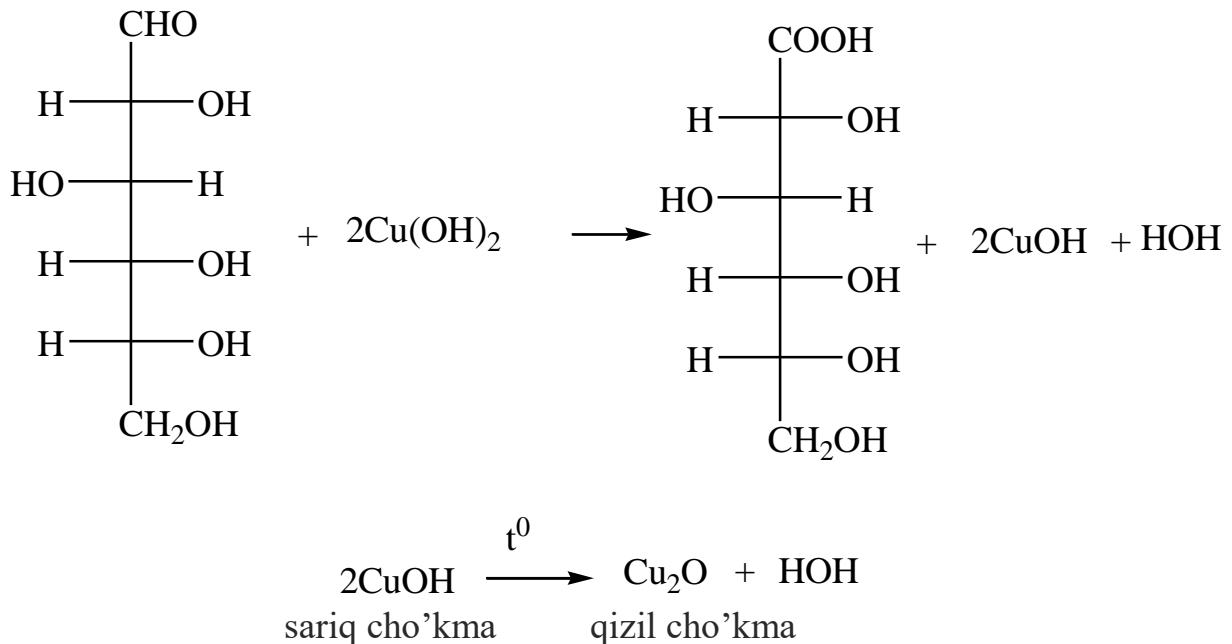


Shu tajribani fruktoza, galaktoza va mannoza bilan xam bajarishingiz mumkin.

Monosaxaridlar bilan ikki valentli mis tuzlarining o'zaro reaksiyasi (Trommer reaksiyasi). Monosaxaridlar ishqoriy muhitda mis (II)-gidroksidni mis (I)-gidroksidgacha qaytaradi, ya'ni tegishli aldon kislotalarigacha oksidlaydi.

Uchta probirkaga oling va birinchisiga glyukozaning 3% li eritmasidan 2 ml, ikkinchisiga fruktozaning 3% li eritmasidan hamda uchinchisiga galaktozaning 3% li eritmasidan taxminan shuncha miqdorda quying. Har qaysi probirkaga o'yuvchi natriyning 10% li eritmasidan 1 ml dan qo'shing. So'ngra probirkalardagi aralashmalarni chayqatib turgan holda ularning har biriga mis sulfatning 5% li eritmasidan mis (II)-gidroksidning ko'k rangli cho'kmasi hosil bo'lgunicha tomchilatib qo'shing. Probirkalarni qiya holda ushlab turing va aralashmalarning yuqori qismini ochiq alangada ehtiyyotlik bilan qizdiring. Bunda, avval, sariq rangli mis (I)-gidroksid hosil bo'ladi. Qizdirish davom ettirilsa, u qizil rangli mis (I)-oksidga aylanadi:





Monosaxaridlarning ishqoriy muhitda oksidlanishi murakkab protsessdir. Bunda monosaxarid molekulasi parchalanib formaldegid, atsetaldegid va Chumoli kislota kabi birikmalar ham hosil bo'ladi.

Monosaxaridlarning Feling suyuqligi bilan oksidlanishi.

Probirkaga glyukozaning suvdagi 2% li eritmasi bilan Feling suyuqligidan 1 ml dan soling va aralashmani qaynaguncha qizdiring. Bunda mis (I)-oksidning qizil rangli cho'kmasi hosil bo'ladi.

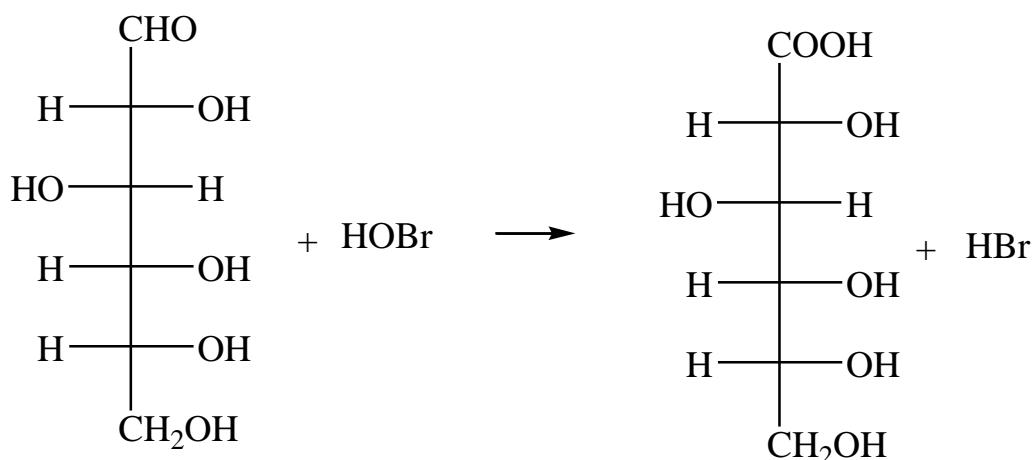
Monosaxaridlarni Feling suyuqligi bilan oksidlash ularni (ishqor ishtirokida) mis (II)-gidroksid bilan oksidlashga nisbatan qulay. Chunki mis (II)-gidroksid bilan oksidlashda ortiqcha miqdorda mis sulfat qo'shilsa qo'shimcha reaksiya sodir bo'lib, ortiqcha mis (II)-gidroksid hosil bo'ladi. Mis (II)-gidroksid qizdirilganda suvga va qora rangli mis (P)-oksidga parchalanadi.

Feling suyuqligi bilan oksidlanganda Segnet tuzi ortiqcha mis (II)-gidroksidni biriktirib, asosiy reaksiya (monosaxaridlarning oksidlanishi)ning borishini tezlashtiradi.

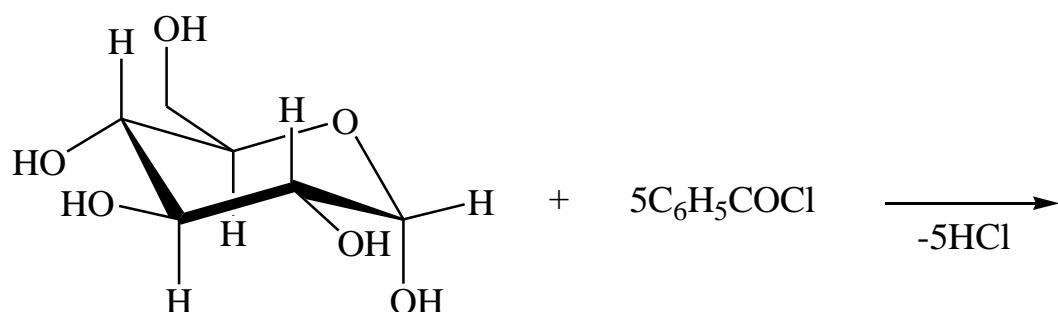
Monosaxaridlarning ishqorlar ta'sirida smolalanishi. Monosaxaridlar konsentrangan ishqor eritmalari bilan qizdirilganda ularning molekulalari parchalanadi va qisman oksidlanadi. Natijada bir qator moddalarning murakkab aralashmasi - smolasimon moddalar hosil bo'ladi.

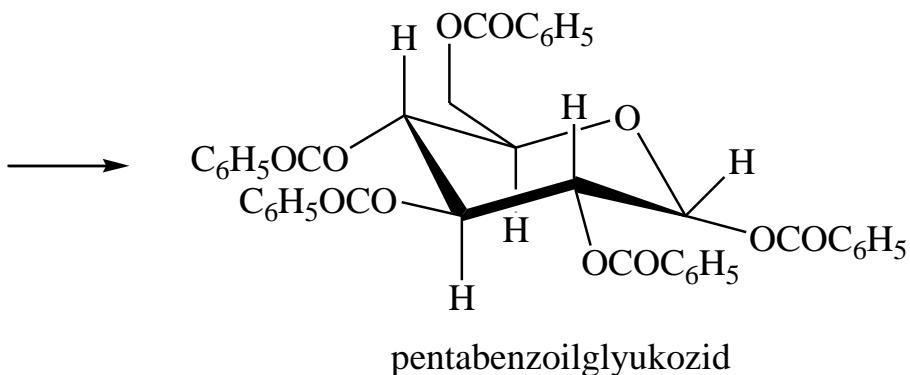
Probirkaga glyukozaning 3% li eritmasidan 2 ml va o'yuvchi natriyning 40% li eritmasidan 1 ml quying. Hosil bo'lgan aralashmaga bir necha dona qaynatgich soling va uni ehtiyyotlik bilan (qaynatilganda suyuqlik otilib sachrashi mumkin) 3-4 minut qaynating. Bunda eritma dastlab sarg'ayadi, so'ngra qo'ng'ir tusga kiradi.

Monosaxaridlarning bromli suv ta'sirida oksidlanishi. Probirkaga glyukozaning 2% li eritmasidan 2-3 ml va 1 ml bromli suv (bromning suvdagi to'yingan eritmasi) quying. Aralashmani chayqatib turgan holda brom rangsizlanguncha suv hammomida qizdiring. So'ngra eritmani xona haroratsigacha soviting va unga temir (III)-xloridning 10% li eritmasidan bir necha tomchi qo'shing. Bunda aralashma α -oksikislotalarning temirli tuzlari uchun xarakterli bo'lgan ochiq sariq rangga bo'yaladi. Demak, glyukozaning oksidlanishidan glyukon kislota hosil bo'ladi:



Glyukoza va benzoil xloridning o'zaro reaksiyasi. Probirkaga glyukozaning 1% li eritmasidan 3 ml quying va chayqatib turgan holda unga 1-2 tomchi benzol xlorid, so'ngra o'yuvchi natriyning 10% li eritmasidan 1-1,5 ml qo'shing. Bir necha minutdan so'ng benzoil xloridning hidi yo'qolib, pentabenzoil glyukozid cho'kmaga tushadi:

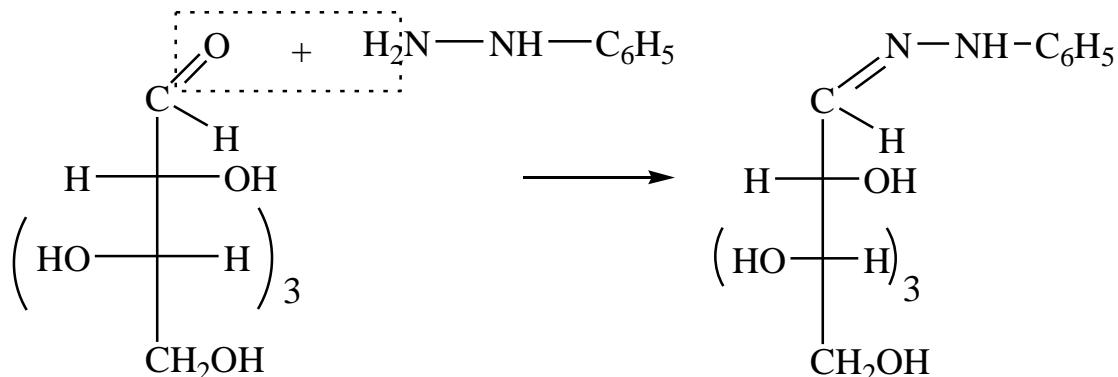




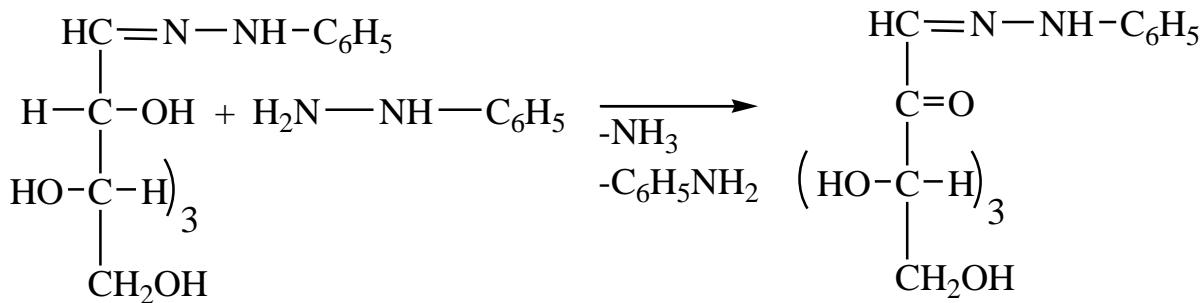
Bu reaksiya glyukoza molekulasida beshta hidroksil gruppa borligini isbotlaydi.

Glyukoza ozazonining (glyukozazonning) olinishi. Probirkada 0,25 g glyukozani 5 ml suvda eriting va unga 0,5 ml fenilgidrazinni 1 ml 50% li sirka kislotadagi eritmasini qo'shing. Aralashmani qaynab turgan suv hammomida 15-20 minut qizdiring. Glyukoza ozazonining sariq cho'kmasi hosil bo'lganidan so'ng probirkani shtativ qisqichiga o'rnatib asta-sekin soviting. Bunda cho'kma miqdorining ortishini kuzating.

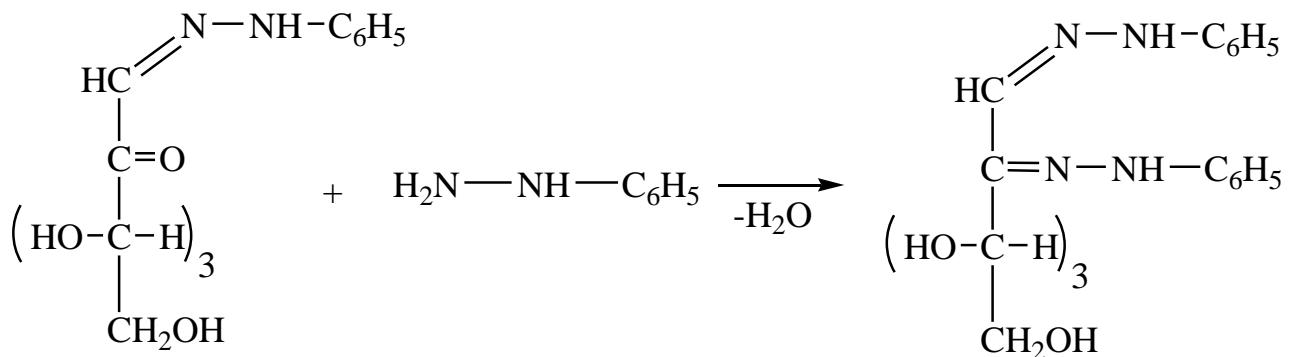
Glyukozazonning hosil qilish reaksiyasi quyidagi mexanizm bo'yicha boradi. Birinchi bosqichda fenilgidrazin glyukozaning karbonil gruppasi bilan o'zaro reaksiyaga kirishib, fenilgidrazon (suvda yaxshi eriydi) hosil qiladi:



Ikkinci bosqichda glyukoza fenilgidrazonining CHOH gruppasini degidrogenlash yo'li bilan karbonilgacha oksidlanadi. CHOH ning degidrogenlanishi natijasida ajralib chiqadigan ikki atom vodorod esa fenilgidrazin molekulasini qaytaradi. Natijada fenilgidrazin parchalanib ammiak va anilin hosil qiladi:

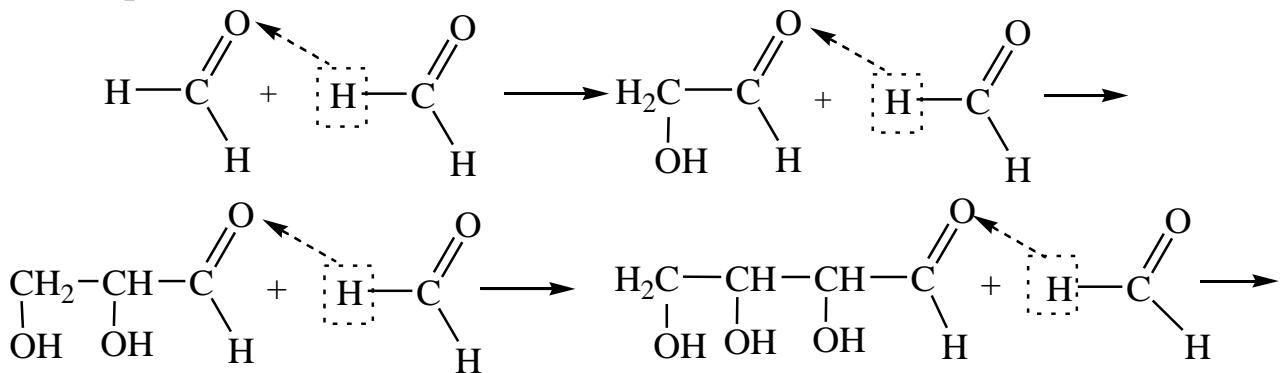


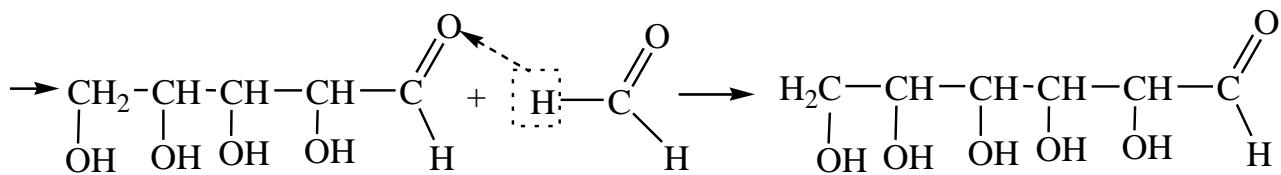
Uchinchi bosqichda hosil bo'lgan karbonilli birikma fenilgidrazinning uchinchi molekulasi bilan reaksiyaga kirishadi va glyukozazon hosil qiladi:



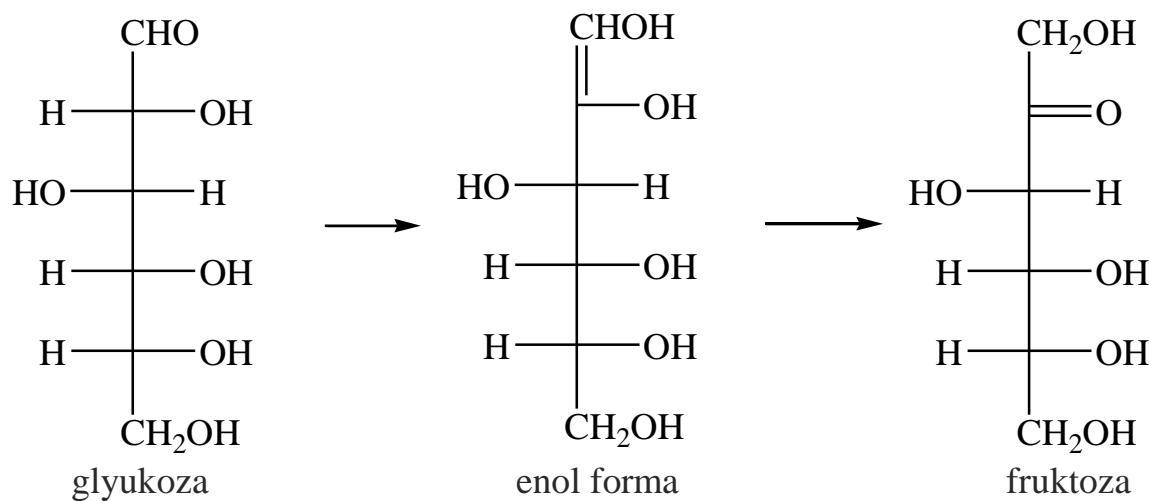
Monosaxaridlarning ozazonlari fenilgidrazenlarga nisbatan suvda yomon eriydi va ularning kristallari mikroskopda ko'rilmagan o'ziga xos shaklga ega. Shunga ko'ra ozazonlar uglevodlarni identifikatsiyalashda muhim ahamiyatga ega.

Formaldegiddan qandlarni hosil qilish (A. M. Butlerov sintezi). 1861 yilda A. M. Butlerov kuchsiz ishqoriy muhitda formaldegid molekulalarini kondensatsiyaga uchratib birinchi marta qand moddasini sintez qildi va uni «formoza» deb atadi:





Hosil bo'lgan aldogeksozalar aralashmasi ishqoriy muhitda tegishli ketoza larga izomerlanadi. Bu izomerlanish enol forma orqali sodir bo'ladi:



Reaksiya natijasida hosil bo'lganaldoza va ketoza larning murakkab aralashmasida fruktoza borligini Selivanov reaksiyasi yordamida aniqlash mumkin.

Probirkaga 2-3 ml ohak suti yoki bariy gidroksidning 0,3% li eritmasidan 4 ml quying va unga formalin (40% li formaldegid) eritmasidan 2 tomchi qo'shing. Probirkani qaynab turgan suv hammomida formalinning hidi yo'q olib, aralashma sariq-qo'ng'ir tusga kirgunicha 10-20 minut qizdiring. So'ngra aralashmani filtrlang va filtrat bilan Selivanovning fruktozani aniqlash reaksiyasini qilib ko'ring. Buning uchun filtratga 2-3 dona rezortsin kristallchasidan va 4-5 tomchi konsentrangan xlorid kislota qo'shib hosil bo'lgan aralashmani qaynagunicha qizdiring. Bunda eritma qizil rangga bo'yaladi.

Selivanov reaksiyasi. Geksozalarni xlorid va sulfat kislotalar bilan qizdirilganda turli moddalar bilan bir qatorda oksimetil-furfurol ham hosil bo'ladi (uglevodlar bilan α -naftolning o'zaro reaksiyasiga qarang). Oksimetilfurfurol, o'z navbatida, rezortsin bilan kondensatlanish reaksiyasiga kirishib, $C_{12}H_{10}O_4$ tarkibli (qizil rangli) mahsulot hosil qiladi.

Tajriba bir xil sharoitda o'tkazilganda ketozalar geksozalarga nisbatan oksimetilfurfurolga 15-20 marta tezroq aylanadi. Shuning uchun ham fruktoza eritmasi qizil rangga tez bo'yaladi. Saxaroza eritmasi ham fruktoza singari Selivanov reaksiyasini beradi. Chunki tajriba o'tkazilayotgan vaqtida saxaroza qisman glyukoza va fruktozaga gidrolizlanadi.

1887 yilda F. F. Selivanov tomonidan ochilgan bu reaksiya qandlar aralashmasida erkin holdagi, Shuningdek, disaxaridlar va polisaxaridlar molekulasiida bog'langan holdagi ketozalarni tez aniqlash imkonini beradi.

Ikkita probirka olib, birinchisiga glyukozaning suvdagi 2% li eritmasidan 1 ml, ikkinchisiga esa fruktozaning suvdagi 2% li eritmasidan tahminan Shuncha miqdorda quying va har ikkala probirkaga yangi tayyorlangan Selivanov reaktivi (0,01 g rezortsining 10 ml suv bilan 10 ml konsentrangan xlorid kislota aralashmasidagi eritmasi) dan 2 ml dan qo'shing. So'ngra har ikkala probirkani ham qaynab turgan suv hammomida bir necha minut davomida qizdiring. Bunda fruktozali eritma tezda och qizil rangga bo'yaladi. Glyukozali eritma esa bir oz sarg'ayadi.

Fruktozani aniqlash (Panov reaksiyasi). Probirkaga fruktozaning suvdagi 2% li eritmasidan 0,5-1 ml, etil spirt bilan konsentrangan sulfat kislotaning 4 : 1 nisbatdagi aralashmasidan 5 ml va α -naftolning spirtdagi 5% li eritmasidan 3-4 tomchi soling. So'ngra aralashmani qaynab turgan suv hammomida 2-3 minut qizdiring. Bunda suyuqlik binafsha rangga bo'yaladi.

Fruktoza eritmasi o'rnida glyukozaning suvdagi 2% li eritmasidan 0,5-1 ml olib, yuqoridagi tajribani takrorlang. Bunda rang hosil bo'lmaydi.

Masala va mashqlar

1. Aldotetrozalarda nechta stereoizomer bo'lishi kerak? Shu stereoizomerlarning proektsion formulalarini yozing.
2. Aldopentozalar stereoizomerlarining proektsion formulalarini yozing.
3. Glyukoza, fruktoza va mannoza molekulalarida tuzilishidagi o'xshashlik hamda farq nimada? D(+)-glyukoza, D(-)-fruktoza va D(+)mannozalarning siklik formalarining struktura formulalarini yozing.
4. Glyukoza va fruktoza oksidlanganda qanday moddalar hosil bo'ladi?
5. Nima uchun epimer qandlar (glyukoza, mannoza, fruktoza) bir xil ozazon beradi? Shu qandlardan ozazon hosil qilish reaksiyalari tenglamalarini yozing.
6. D-galaktozaning oksidlanish va qaytarilish reaksiyalari tenglamalarini yozing.
7. Fruktoza bilan tsianid kislota, gidroksilamin, fenilgidrazin va sirka angidrid o'rtasida boradigan reaksiyalarning tenglamalarini yozing.
8. D-fruktozadan metil- α -D-fruktofuranozid va D-glyukozadan etil - β -D-glyukopiranozid hosil qiling.

DISAXARIDLAR

Monosaxaridlardan o'zining yarimatsetal gidroksili hisobiga boshqa monosaxaridlarning gidroksil gruppalar bilan reaksiyaga kirishib, di-, tri-, tetra- yoki polisaxaridlarni hosil qiladi.

Disaxaridlardan monosaxaridlardan molekulalarining o'zaro bog'langan ikkita qoldig'idan tuzilgan bo'lib, empirik formulasi $C_{12}H_{22}O_{11}$. Ular hidrolizlanganda ikki molekula geksozaga parchalanadi:



Saxaroza (lavlagi yoki shakarqamish qandi), laktoza (sut qandi), maltoza (solod qandi) va tsellobioza disaxaridlarning muhim vakillaridir.

Disaxaridlardan hosil bo'lishida ikki molekula monosaxariddan bir molekula suv ajraladi va monosaxaridlarning qoldiqlari o'rtasida glikozidli (angidridli) bog' hosil bo'ladi.

Laboratoriya ishlari

Asbob va idishlar: probirkalar va probirka tutqich, suv hammomi, gaz gorelkasi yoki spirt lampa, pipetka, filtr qogoz.

Reaktivlar: saxaroza, saxarozaning 1% li, 2% li va 5% li eritmalar, maltozaning 1 % li, 2 % li va 5 % li eritmalar, laktozaning 1 % li, 2 % li va 5 % li eritmalar, o'yuvchi natriyning 5% li, 10% li va konsentrangan eritmalar, kobalt sulfatning 2% li eritmasi, nikel sulfatning 2 % li eritmasi, oxak suti, Feling suyuqligi, rezortsin, konsentrangan xlorid kislota, ammiakning 10 % li eritmasi, qo'rg'oshin atsetatning 1% li eritmasi, ko'k va qizil lakkus qog'ozlar.

Saxarozaga xos sifat reaksiyalar. Ikkita probirkaga saxarozaning suvdagi 5% li eritmasidan taxminan 2 ml va o'yuvchi natriyning 5% li eritmasidan 1 ml quying. So'ngra probirkalarning biriga kobalt sulfatning 2% li eritmasidan va ikkinchisiga nikel sulfatning 2% li eritmasidan bir necha tomchi qo'shing. Bunda kobalt sulfat eritmasi ko'shilgan aralashma binafsha, nikel sulfat qo'shilgani esa ko'k rangga bo'yaladi.

Saxaroza uchun xos bo'lган bu sifat reaksiyalar juda seziluvchan bo'lib, eritmalar va qandlar aralashmasida saxarozani aniqlashda ishlatiladi. Boshqa qandlar bunday sifat reaksiyalarga kirishmaydi.

Kalsiy saxaratning olinishi. Disaxaridlar xam monosaxaridlar singari ayrim metallarning gidroksidlari va oksidlari bilan reaksiyaga kirishib, alkogolyatlar tipidagi tuzsimon birikmalarni (saxaratatlarni) hosil qiladi.

Probirkada 1 g saxarozani 5 ml suvda eriting va unga chayqatib turgan holda yangi tayyorlangan ohak suti (kalsiy gidroksidning suvdagi 10-15% li suspenziyasi) dan tomchilab qo'shing. Qo'shilayotgan dastlabki ohak suti tomchilarini eriydi va saxaroza bilan reaksiyaga kirishib, kalsiy saxarat hosil qiladi. So'ngra tiniq eritmaga chayqatilganda erimaydigan cho'kma hosil bo'lguncha ohak suti qo'shing va kuchli chayqating. Aralashmani bir necha minutdan so'ng filtrlang. Filtrlangan eritmada $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 3CaO \cdot 3H_2O$ tar-kibli kalsiy saxarat bo'ladi. Eritma qizdirilganda kalsiy saxarat cho'kmaga tushadi (sovivilganda u yana eriydi). Hosil qilingan kalsiy saxaratning tiniq eritmasidan 2-3 ml olib boshqa probirkaga quying va unga pipetka orqali o'pkangizdan chiqayotgan havoni puflang. Bunda havo tarkibidagi karbonat angidrid saxarat tarkibidan saxarozani siqib chiqaradi va suvda erimaydigan kalsiy karbonat hosil bo'lishi natijasida suyuqlik loyqalanadi.

Saxarozaning gidrolizi (inversiya). Saxaroza gidrolizlanganda uning molekulasidagi α , D-glyukoza va β , D fruktoza qoldiqlarini bog'lab turgan glyukozid bog' kislorod ko'prikchasi bor joydan oson uzilish xususiyatiga ega. Shuning uchun ham saxarozaning kislotali eritmasi qizdirilganda juda oson gidrolizlanib, α , D-glyukoza va β , D-fruktozaga parchalanadi.

Probirkaga saxarozaning 1% li eritmasidan 2-3 ml va sulfat kislotaning 10% li eritmasidan 1 ml quying. Probirkani qiya holda ushlang va doimo chayqatib turib 5-10 minut qizdiring. So'ngra gidrolizatni sovitish va uni ikki kismiga bo'ling. Birinchi qismiga o'yuvchi natriyning 10% li eritmasidan neytral muhit hosil bo'lguncha soling va unga 1 ml Feling suyuqligi qo'shib, 2-3 minut qaynating. Bunda mis (I)-oksidning qizil cho'kmasi hosil bo'ladi. Bu saxarozaning gidrolizi natijasida glyukoza xosil bo'lganligini ko'rsatadi.

Gidrolizatning ikkinchi kismidagi fruktozani Selivanov reaksiyasi yordamida aniklang. Buning uchun gidrolizatga 2-3 dona rezortsin kristallchalaridan va bir necha tomchi konsentrangan xlorid kislota qo'shing. Aralashmani qaynaguncha qizdiring. Bunda eritma qizil rangga bo'yaladi.

Saxarozaning gidrolizi natijasida glyukoza va fruktozaning ekvimolekulyar aralashmasi hosil bo'ladi. Bu aralashmani *invertlangan qand* deb ataladi.

Saxarozaning gidrolizi uning inversiyasi (frantsuzcha inverse—teskari) deb ham ataladi. Chunki gidrolizgacha saxaroza eritmasi yorug'likning qutblanish tekisligini unga ($[\alpha]_D = +66,5^\circ$) buradi. Gidroliz natijasida hosil bo'lgan glyukoza va fruktozaning ekvimolekulyar aralashmasi esa yorug'liknig qutblanish tekisligini chap (glyukoza — $[\alpha]_D = +52,5^\circ$, fruktoza $[\alpha]_D = -92,4^\circ$) $39,9^\circ$ ga buradigan bo'lib qoladi.

Saxarozaning qaytaruvchi hamda qaytaruvchi emas xossalariini taqqoslash. Qaytaruvchi disaxaridlar (maltoza, laktoza, tsellobioza) qaytaruvchi emas disaxaridlar (saxaroza, tregaloza) dan oksidlanish va smolalanish xususiyatlariga ega bo'lishi bilan farq qiladi: a) uchta probirkaga maltoza, laktoza va saxarozalarning suvdagi 2 % li eritmalaridan 1-2 ml dan quying. Har qaysi probirkaga Feling reaktividan taxminan Shuncha miqdorda qo'shing va aralashmalarni qaynay boshlaguncha qizdiring. Bunda laktoza va maltoza oksidlanib, Feling reaktivi tarkibidagi ikki valentli misni bir valentli misgacha qaytaradi. Bunda mis (I)-oksidning qizil cho'kmasi hosil bo'ladi.

Saxaroza eritmasida esa deyarli hech qanday o'zgarish sodir bo'lmaydi va Feling reaktivining ko'k ranggi o'zgarmaydi. Bu reaksiya saxarozaning oksidlanmasligini va unda qaytaruvchi xossalari yo'qligini ko'rsatadi;

b) uchta probirkaga maltoza, laktoza va saxarozalarning suvdagi 5-10% li eritmalaridan 2 ml dan quying. Har qaysi probirkadagi eritmaga o'yuvchi natriyning konsentrangan eritmasidan 1 ml dan qo'shing va aralashmalarni 2-3 minut qaynating. Bunda maltoza va laktoza eritmalarini smolalanib, qo'ng'ir tusga kiradi. Saxaroza eritmasi esa smolalanmaydi va uning rangi o'zgarmaydi.

Maltoza va laktozaning ammiak bilan o'zaro reaksiyasi. Ikkita probirkaga maltoza va laktozaning suvdagi 5 % li eritmalaridan 1-2 ml dan soling. So'ngra har qaysi probirkaga ammiakning 10 % li eritmasidan 1-2 ml dan qo'shing va aralashmalarni suv hammomida $80-90^\circ\text{S}$ da bir necha minut qizdiring. Bunda har ikkala probirkadagi eritma qizil rangga bo'yaladi.

Laktozaga xos sifat reaksiya. Laktoza suvdagi eritmalarida ammiak ishtirokida qo'rg'oshin atsetat bilan reaksiyaga kirishib, qizil rangga bo'yalgan eritmalarini hosil qiladi.

Probirkaga laktozaning suvdagi 1% li eritmasidan 2-3 ml quying. Uni suv hammomida $65-70^{\circ}\text{S}$ gacha qizdiring. So'ogra issiq eritmaga qo'rgoshin atsetatning 1% li eritmasidan chayqatganda yo'qolmaydigan qizil rang paydo bo'luncha tomchilatib qo'shing. Ma'lum vaqtadan keyin sarg'ish-qizil rangli cho'kma hosil bo'ladi. Bu reaksiya boshqa uglevodlar uchun xarakterli emas.

Masala va mashqlar

1. Laktoza bilan sirka angidrid, gidroksilamin va fenilgidrazin o'rtasida boradigan reaksiyalarning tenglamalarini yozing.
2. Maltozaning, laktozaning, tsellobiozaning gidrolizlanish reaksiyalari tenglamalarini yozing.
3. Maltozaning aldegidlarga xos xususiyatini isbotlovchi reaksiyalarning tenglamalarini yozing.
4. TSellobioza ham maltoza singari qaytaruvchi xossalariiga ega. TSellobioza va maltoza tuzilish jihatidan nima bilan farq qiladi?
5. Qaysi reaksiyalar yordamida saxarozani maltozadan farq qilish mumkin?
6. Tregalloza qaytaruvchi xossalariiga ega emas. U gidrolizlanganda ikki molekula glyukoza hosil bo'ladi. Olingan glyukozaning tsiklik formasi 1- va 5-uglerod atomlari o'rtasidagi kislorod ko'prikchasiini saqlaydi. Tregallozaning perspektiv formulasini yozing va glyukoza qoldiqlari nomidan foydalanib unga nom bering.
7. Saxaroza mineral kislotalar bilan qizdirildi. Hosil bo'lgan mahsulotlarga mo'l miqdorda fenilgidrazin ta'sir ettiring. Bunda qanday birikmalar hosil bo'ladi? Reaksiya tenglamalarini yozing.
8. Maltoza bromli suv ta'sirida oksidlanganda maltobion kislota hosil bo'ladi. Reaksiya tenglamasini yozing.

POLISAXARIDLAR

Polisaxaridlар yuqori molekulyar tabiiy birikmalar bo'lib, ularning molekulalari monosaxaridlarning yuzlab, minglab qoldiqlaridan tuzilgan. Polisaxaridlardan kraxmal, glikogen (hayvon kraxmali) va selluloza (kletchatka) katta ahamiyatga ega. Bu uchala polisaxaridning tarkibi $(C_6H_{10}O_5)_n$ umumiy formula bilan ifodalanadi. Polisaxaridlarning tuzilishi ularning gidrolizlanish mahsulotlarini o'rganish asosida aniqlangan.

Kraxmal suyultirilgan mineral kislotalar bilan qizdirilganda yoki fermentlar ta'sirida gidrolizlanadi. Bunda dastlab oraliq mahsulotlar (dekstrinlar, maltoza) va so'ngra ohirgi mahsulot α , β -D-glyukoza hosil bo'ladi. Demak, kraxmal makromolekulalari α , β -D-glyukoza molekulalari qoldiqlaridan tuzilgan.

Kraxmalning 10-20 % i amilozadan va 80-90% i amilopektindan iborat.

Selluloza gidrolizlanganda tsellobioza disaxaridi va nihoyat β , D -glyukoza hosil bo'ladi.

Selluloza makromolekulasidagi har qaysi β -glyukoza qoldig'ida uchtadan erkin spirt gidroksillari bor. Shuning uchun ham u oddiy va murakkab efirlar hosil qila oladi.

Selluloza va uning efirlari katta amaliy ahamiyatga egadir.

Laboratoriya ishlari

Asbob va idishlar: 50 ml li, 10 ml li va 250 ml li konussimon kolbalar, 50 ml li, 100 ml li, 0,5 l li va 1 l li stakanlar, gaz gorekasi yoki spirt lampa, suv hammomi, Byuxner voronkasi, suv purkash nasosi, probirkalar va probirka tutqich, probkalar, chinni kosachalar, sim to'r, shisha tayoqchalar, pipetkalar.

Reaktivlar: kraxmal, 1% li kraxmal kleysteri, yodning kaliy yodiddagi eritmasi, konsentrangan xlorid kislota, o'yuvchi natriyning 10% li va 20% li eritmalar, sulfat kislotaning 10% li, 70% li va konsentrangan eritmalar, Feling reaktivi, Shveytser reaktivi¹, xlorid kislotaning 9% li eritmasi, suvsiz soda, bo'r, ammiakning 10%li eritmasi, 96% li etil spirt, konsentrangan nitrat kislota, gigroskopik paxta, mayda qilib qirqilgan filtr qog'oz, etil spirt bilan dietil efirning 1 :3 nisbatdagi aralashmasi, sırka angidrid, muz sırka kislota, atseton, xloroform.

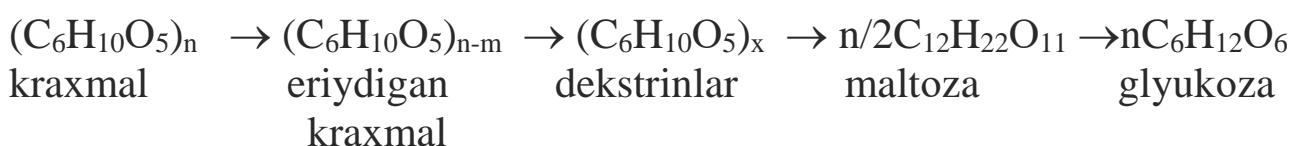
Kraxmalning yod bilan bo'ladigan reaksiyasi. Probirkaga 1% li kraxmal kleysteridan 1-2 ml soling va unga yodning kaliy yodiddagi eritmasidan 1-2 tomchi qo'shing. Bunda aralashma ko'k rangga bo'yaladi. Eritmani suv hammomida qizdirsangiz uning ko'k rangi yo'qoladi. Sovitilganda esa yana paydo bo'ladi.

Bu reaksiyada amiloza va amilopektin yod bilan reaksiyaga kirishib, kompleks birikmalarni hosil qiladi. Bundan tashqari ozroq miqdordagi yodni amiloza, ko'p mikdorini esa amilopektinning tarmoqlangan molekulalari adsorbtisiyalaydi.

Kraxmalning gidrolizlanishi. Kraxmal mineral kislotalar bilan qizdirilganda gidrolizlanadi va oxirgi mahsulot sifatida α ,D-glyukoza hosil bo'ladi.



Kichikroq kolbaga 40 ml suv, 0,5 ml konsentrangan xlorid kislota va 0,4 g kraxmal soling. Kolbani to'r ustida kuchsiz alangada qizdirib, 20 minut qaynating. Aralashma sovigandan so'ng unga ishqoriy reaksiyagacha o'yuvchi natriyning 10% li eritmasidan qo'shing. Gidroliz natijasida glyukoza hosil bo'lganligini Feling reaktivi yordamida aniqlang. Buning uchun gidrolizatdan 2-3 ml oling va unga Shuncha miqdorda Feling suyuqligi qo'shib qizdiring. Bunda mis (1)-oksidning qizil cho'kmasi hosil bo'ladi. Bu reaksiya kraxmal gidrolizining oxirgi mahsuloti glyukoza ekanligini isbotlaydi. **Kraxmalning bosqichli gidrolizlanishi.** Suyultirilgan mineral kislotalar bilan qizdirilganda, Shuningdek, fermentlar ta'sirida kraxmal quyidagi sxema bo'yicha bosqichli gidrolizlanadi:



Eriydigan kraxmal kleyster hosil qilmaydi. U yod bilan ko'k rang beradi. Dekstrinlar oddiy polisaxaridlar bo'lib, yod eritmasi ta'sirida binafsha (amilodekstrinlar) va qizil-qo'ng'ir (eritrodekstrinlar) ranglarga bo'yaladi. Maltoza va glyukoza esa yod eritmasi rangini o'zgartirmaydi.

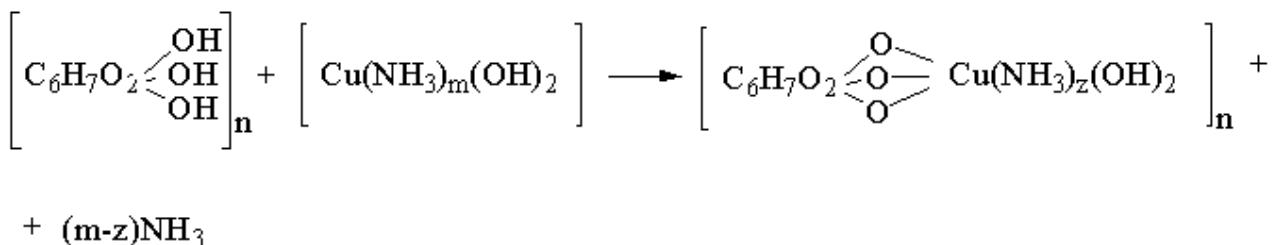
To'rtta probirkaga yodning kaliy yodiddagi eritmasidan 0,5 ml dan soling. Chinni kosachaga 1% li kraxmal kleysteridan 7-8 ml., sulfat kislotaning 10% li eritmasidan 7-8 ml quying. Hamda shisha tayoqcha

bilan aralashtiring. Aralashmadan pipetka yordamida 3 ml oling va yod eritmasi solingan probirkaga quying. Bunda aralashma ko'k rangga bo'yaladi. So'ngra chinni kosachani to'r ustiga qo'yib, kuchsizroq alangada 2 minut qaynating va undan 3 ml olib, yod eritmasi solingan ikkinchi probirkaga qo'shing. Aralashma binafsha rangga bo'yaladi. CHinni kosachadagi aralashmani yana 2 minut qaynating va undan 3 ml olib yod eritmasi bor bo'lgan uchinchi probirkaga soling. Bunda aralashma qizil-qo'ng'ir rangga bo'yaladi. Aralashmaning qolgan qismini yana 2 minut qaynating va uni yod eritmasi bor bo'lgan to'rtinchi probirkaga soling. Rang hosil bo'lmaydi.

Sellyulozaning mis-ammiakli reaktiv (Shveytser reaktiv) da erishi.

Sellyuloza suvda, organik erituvchilarda, ishqor eritmalarida va suyultirilgan mineral kislotalarda erimaydi. U Shveytserning $[Cu(NH_3)_4(OH)_2]$ tarkibli mis-ammiakli reaktivida yaxshi eriydi. Sellyuloza mis-ammiakli reaktiv bilan reaksiyaga kirishganda saxaratlar tipidagi komplekslar hosil bo'ladi. Bu komplekslar kislotalar ta'sirida parchalanadi va yana sellyuloza ajralib chiqadi.

Probirkaga Shveytser reaktividan 5 ml quyib, unga bir bo'lak gigroskopik paxtani botiring va shisha tayokcha bilan qorishtiring. Bunda paxta sekin-asta eriydi va bir jinsli yopishqoq suyuqlik hosil bo'ladi. Stakanga xlorid kislotaning 9% li eritmasidan 20 ml soling. Aralashmani yaxshilab qorishtirib turgan holda unga sellyuloza eritmasini jildiratib quying. Bunda sellyuloza ip holida ajralib chiqadi:



Sellyulozaning gidrolizlanishi. Sellyuloza mineral kislotalar bilan qizdirilganda asta-sekin gidrolizlanadi va oxirgi mahsulotlar sifatida tsellobioza bilan β ,D-glyukoza hosil bo'ladi:

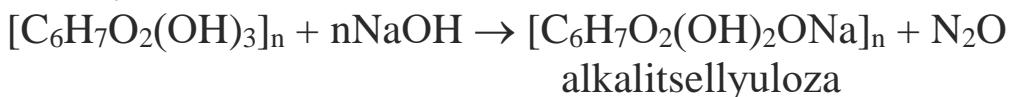


Kichik konussimon kolbaga 1,5-2 g maydalab qirqilgan filtr kog'ozni soling va unga 2-3 ml konsentrangan sulfat kislota qo'shib, shisha tayoqcha bilan yaxshilab qorishtiring. Aralashmani xona haroratsida 10-12 minut tinch qoldiring. So'ngra unga 25-30 ml distillangan suv qo'shing va kolbani qaynab turgan suv hammomi ichida 20-25 minut qoldiring. Gidrolizatni sovitib, uni kukun holigacha maydalangan bo'r yoki suvsiz soda bilan neytrallang va filtrlang. Filtratda β,D-glyukoza borligini Feling suyuqligi bilan aniqlang. Buning uchun probirkaga filtratdan 2-3 ml soling va unga taxminan Shuncha hajm Feling suyuqligi qo'shib, aralashmani qaynay boshlanguncha qizdiring. Bunda mis (I)-oksidning qizil cho'kmasi hosil bo'ladi.

Sellyulozadan amiloid (o'simlik pergamenti)ning olinishi. Uchta chinni kosacha olib, birinchisiga sulfat kislotaning 70% li eritmasidan 15-20 ml, ikkinchisiga 50 ml suv va uchinchisiga ammiakning 10% li eritmasidan 25-30 ml soling. Pintset yordamida filtr qog'oz lentasining bir uchini kislota eritmasiga botiring. 10-12 sekunddan so'ng qog'ozni kislota eritmasidan oling va uni tezlik bilan dastlab suvli kosachaga botiring, so'ngra vodoprovod jo'mragi tagida suvni oqizib turib yaxshilab yuvning. Keyin uni ammiak eritmasiga botiring (kislotani to'liq neytrallash uchun) va undan olib quriting. Filtr qog'ozning kislota bilan ishlov berilgan qismi tiniqligi, pishiqligi va suv o'tkazmasligi jihatidan ishlov berilmagan qismidan farq qilishiga e'tibor bering. Filtr qog'oz lentasini yodning kaliy yodiddagi eritmasiga tushiring. Bunda filtr qog'ozning ishlov berilgan qismi ko'karadi. Bu amiloid hosil bo'lganligini ko'rsatadi.

Sellyuloza konsentrangan sulfat kislotaning qisqa muddatli ta'sirida qisman gidrolizlanib, yuqori molekulyar birikmani - amiloidni hosil qiladi. Amiloid suvda erimaydi, yod bilan ko'k rang beradi. U kog'ozning sirtqi tolalarini bir-biriga yopishtirib, pishiq yarim tiniq massaga aylantiradi.

Alkalitsellyulozaning (ishkorli sellyulozaning) olinishi. Sellyulozaga ishqorlarning konsentrangan eritmalarini bilan ishlov berilganda (merserizatsiya) uning alkogolyatlar tipidagi metalli hosilalari hosil bo'ladi. Sellyulozaning natriy alkogolyati alkalitsellyuloza yoki ishqorli sellyuloza deb ataladi:



Alkalitsellyuloza mustahkam birikma bo'lib, suv ta'sirida qaytadan sellyulozaga (gidrotsellyuloza yoki gidsratsellyulozaga) va o'yuvchi natriyga parchalanadi.

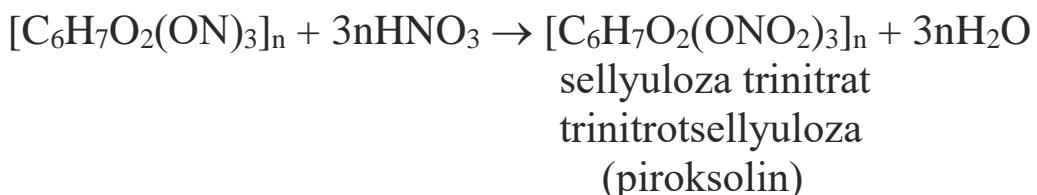
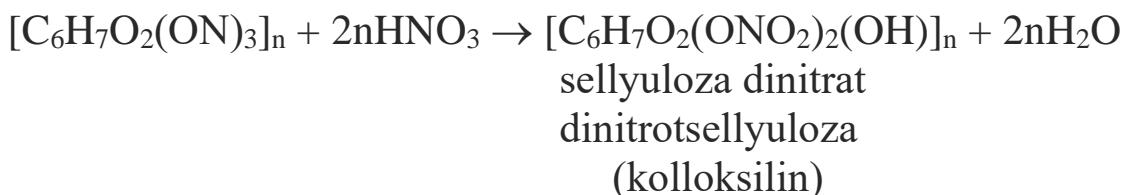
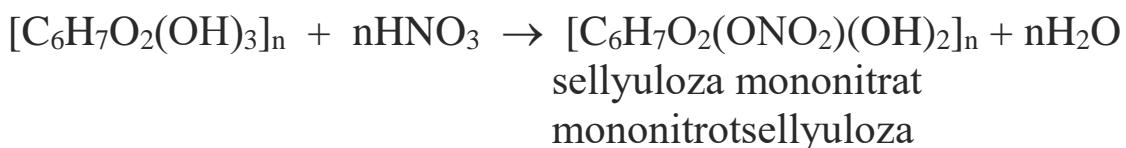
250 ml li konussimon kolbaga 1,5-2 g paxtani joylashtiring va unga o'yuvchi natriyning 20% li eritmasidan 100-125 ml quying (paxta to'liq namlanishi kerak).

Kolbaning og'zini probka bilan berkitib, 5-6°C dagi joyda bir sutkaga qoldiring. So'ngra paxtani kolbadan olib, ortiqcha ishqor eritmasini siqib tashlang. Olingan alkalitsellyulozani ishqorda tozalash uchun uni boshqa quruq stakanga solib, 96% li etil spirt bilan 3 marta (har gal 10-12 ml dan spirt solib chayqating) yuving va quriting.

Alkalitsellyuloza viskoza tolasi va sellyuloza efirlari ishlab chiqarishda keng qo'llaniladi.

Sellyuloza nitratlarining (*nitrotsellyulozalarning*) olinishi.

Sellyulozaning nitratli efirlari (nitratlari) sellyulozaga nitrolovchi aralashma bilan ishlov berish natijasida olinadi. Reaksiya sharoitiga qarab sellyuloza molekulasi dagi bitta, ikkita yoki uchta gidroksilning vodorod atomlari nitrogruppaga almashinishi mumkin:



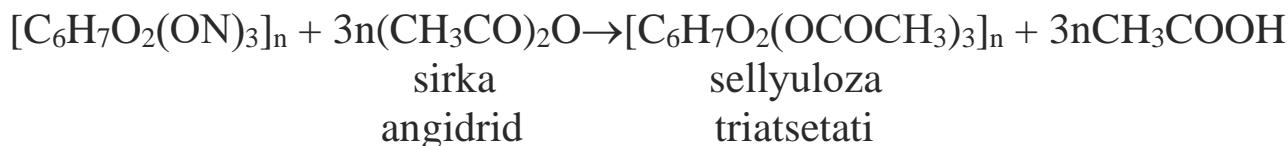
Quyidagi tajriba sharoitida, asosan, kolloksilin hosil bo'-ladi. Stakanga 10 ml konsentrangan nitrat kislota soling va unga 20 ml konsentrangan sulfat kislota qo'shib nitrolovchi aralashma tayyorlang. Aralashmani soviting va unga 0,2 g paxtani 20-25 minut botirib qo'ying (shisha tayoqcha yordamida vaqt-vaqt bilan aralashtirib turing). 20-25 minutdan so'ng hosil bo'lgan dinitrotsellyulozani (kolloksilinni) eritmadan ajratib oling va uni oqib turgan vodoprovod suvida yaxshilab yuving. So'ngra suvning ortiqchasini avval, qo'l bilan keyin filtr qog'oz orasiga

qo'yib siqing, yaxshilab titib havoda yoki chinni kosachada qaynab turgan suv hammomida quriting.

Hosil qilingan och sariq rangli quruq kolloksilinni 5qismga bo'ling. Birinchi qismini 5 ml atsetonda, ikkinchi qismini esa 5 ml sirka-etyl efirda eriting. Kolloksilin sellyuloza (paxta) dan farq qilib, u organik erituvchilarda eriydi. Kolloksilinning uchinchi qismini asbest to'r ustida yondiring. U shu zahoti yonib ketadi. Taqqoslash uchun paxtani ham yoqib ko'ring. U sekin yonadi. To'rtinchi qismini probirkaga tubiga joylang va probirkani gaz gorelkasi alangasida qizdiring. Bunda kolloksilin portlab parchalanadi va probirkadan uchib chiqadi.

Kolloksilinning beshinchi qismini quruq probirkaga joylang va unga etil spirt bilan dietil efirning 1:3 nisbatdagi aralashmasidan 1 ml qo'shib aralashtiring. Bunda kolloksilin bo'kadi va kollodiy deb ataladigan kolloid eritmani hosil qiladi. Hosil qilingan kollodiyning bir qismini shisha plastinkasi ustiga qo'ying. Erituvchi bug'langandan so'ng kollodiyning yupqa pardasi qoladi. Bu pardani qisqich bilan olib alangaga tuting. U kolloksilinga nisbatan sekin yonadi.

Sellyuloza triatsetatiling olinishi. Sellyuloza atsetatlari sellyulozani konsentrangan sulfat kislota yoki rux xlorid ishtirokida sirka angidrid va sirka kislota aralashmasi bilan atsetillash orqali olinadi. Bunda, asosan, sellyuloza triatsetati hosil bo'ladi:



Sellyuloza triatsetati xloroformda, uglerod (IV)-xloridda va piridinda eriydi. Suvda esa erimaydi. Suyultirilgan mineral kislotalar bilan qizdirilganda triatsetat,qisman, diatsetatga aylanadi. Sellyuloza diatsetati atsetonda yaxshi eriydi.

Sellyuloza nitratlaridan farqli o'larok, sellyuloza atsetatlari o'tga xavfli emas, ular portlamaydi.

Kichkina konussimon kolbaga 10 ml sirka angidrid, 10 ml muz sirka kislota va 4 tomchi konsentrangan sulfat kislota soling. Shuningdek, 1 g paxtani suvli stakanga 5 minut botirib qo'ying. So'ogra paxtani olib, ortiqcha suvni qo'l bilan siqib tashlang va yaxshilab titing. Kolbadagi tayyorangan aralashmaga paxtani 5-6 qismga bo'lib, shisha tayoqcha yordamida tushiring. Bunda aralashma juda qizib ketadi. Uni sovuq suvgan tutib sovitig. Aralashmaning qizishi to'tagandan so'ng kolbani qaynoq

suvga botiring va paxta to'liq erib ketguncha shisha tayoqcha yordamida aralashtiring.

Olingan eritmani 500-600 ml sovuq suv solingan stakanga jildiratib quying. Tushgan cho'kmani Byuxner voronkasida filtrlang. Olingan massani filtr qog'oz orasiga qo'yib siqing, uni yaxshilab titing va chinni kosachada qaynab turgan suv hammomida yoki quritish shkafida quriting.

Olingan sellyuloza triatsetatining bir qismini probirkaga joylashtiring va unga 1-2 ml atseton solib suv hammomida qaynaguncha bir necha minut qizdiring. Hosil qilingan eritmadan ozgina olib predmet shishasi ustiga quying. Atseton bug'langandan keyin shishada plyonka hosil bo'ladi.

Probirkada ozgina sellyuloza triatsetatni 1 ml xloroformda sal qizdirib turib eriting. Olingan quyuq. suyuqlikning bir qismini predmet shishasi ustiga quying va quriguncha qoldiring. Hosil bo'lgan plyonkani ajratib olish uchun shishaga extiyotlik bilan suv quying. Olingan plyonkani filtr qog'oz orasiga qo'yib siqing va gaz gorelkasi alangasiga tuting. Uning qiyin yonishiga e'tibor bering.

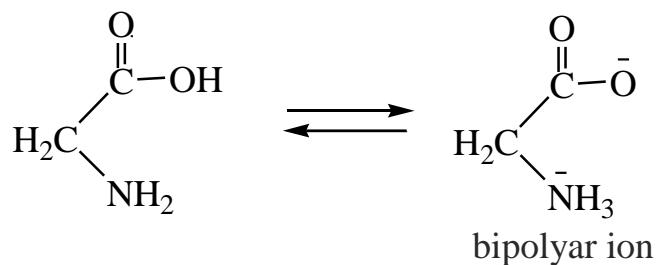
Masala va mashqlar

1. Sellyulozaning gidrolizlanish reaksiyasi tenglamasini yozing.
2. Sellyulozaning qaysi efirlari texnikada ishlataladi? Ularning nomini ayting va formulalarini yozing.
3. Sellyulozaning to'liq etil efiri (etilsellyuloza) ni hosil qilish reaksiyasi tenglamasini yozing.
4. Uchta shisha idishning birida glyukoza, ikkinchisida saxaroza va uchinchisida kraxmal bor. Idishlardagi moddalarni qanday reaksiyalar yordamida aniqlash mumkin?
5. Tarkibida 22% kraxmal bo'lgan 1 t kartoshkadan qancha glyukoza olish mumkin? Kraxmal glyukozaga to'liq aylanadi deb hisoblang.

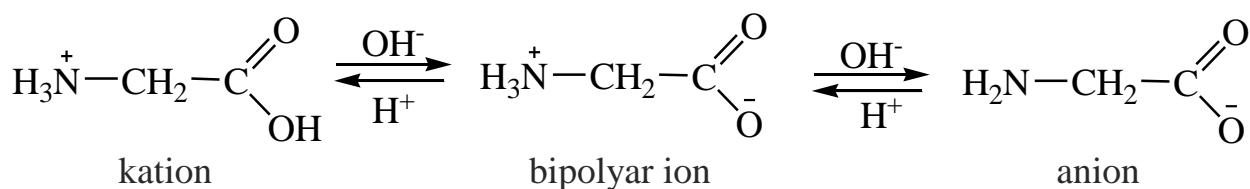
AMINOKISLOTALAR

Molekulasida amin va karboksil gruppalarini bo'lgan bifunksional organik moddalarga **aminokislotalar** deyiladi.

Aminokislotalar suvda yaxshi eriydigan rangsiz kristall moddalar. Ular molekulasidagi kislota xossalariga ega karboksil va asos xossalariga ega bo'lgan aminograppa o'zaro ta'sirlashadi. Shuning uchun ham aminokislotalar suvdagi eritmalarida ichki tuzlar (bipolyar ionlar) holida mavjud bo'ladi va ularning suvdagi eritmalarini deyarli neytral ($rN \approx 6,8$) muhitga ega:



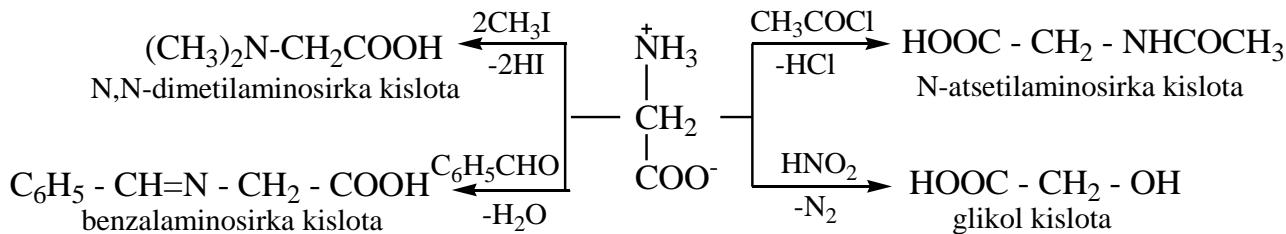
Bipolyar ion kislotali muhitda kationga, ishqoriy muhitda esa anionga aylanadi:



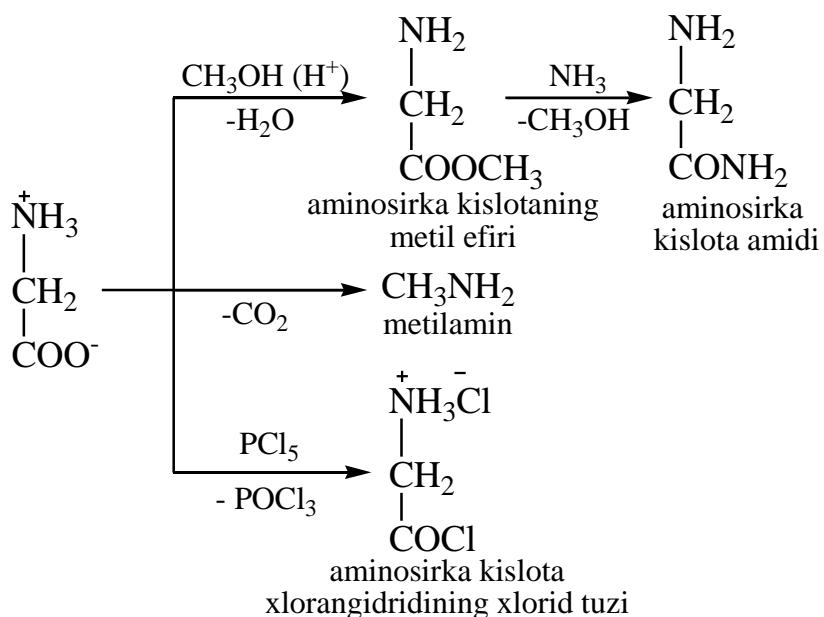
Shunday qilib, aminokislotalar ham asos, ham kislota xossalariga ega bo'lgan amfoter birikmalardir. Ular asoslari bilan ham kislotalar bilan ham tuzlar hosil qila oladi:



Aminokislotalar aminograppa hisobiga aminlar uchun xos bo'lgan tipik reaksiyalarga kirisha oladi, masalan:

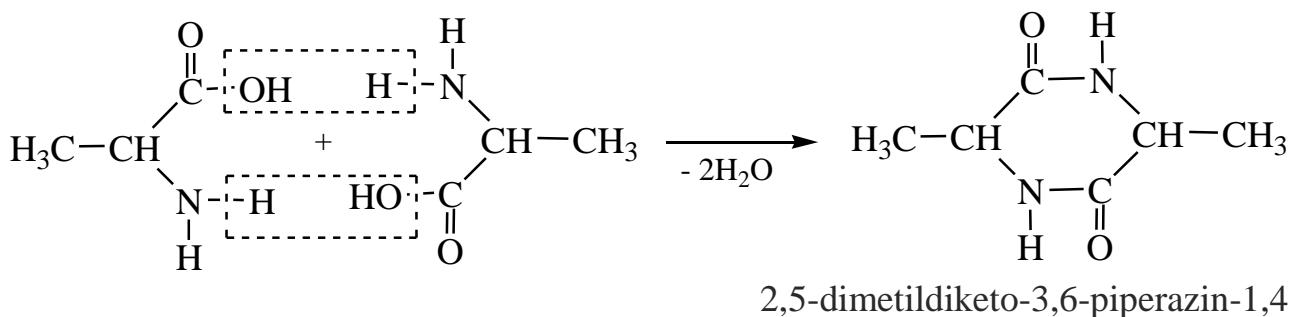


Aminokislotalar karbon kislotalari kabi murakkab efirlar, amidlar, xlorangidridlar va hokazolar hosil qiladi:

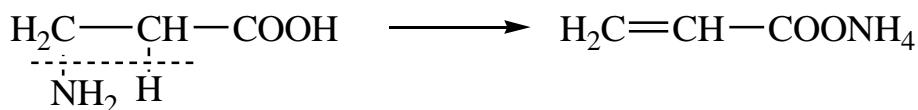


α -, β -, γ - va δ -aminokislotalarning qizdirishga bo'lgan munosabati bilan farq qiladi.

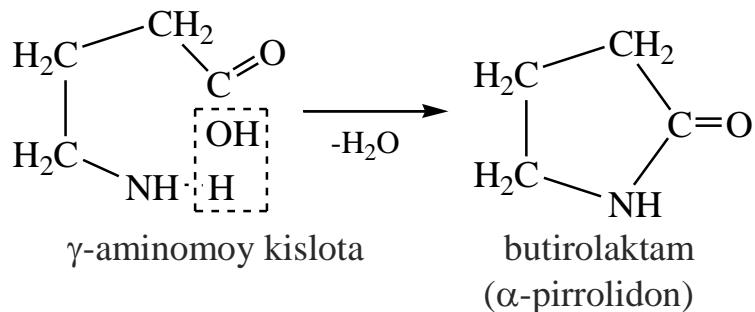
α -aminokislotalar qizdirilganda diketopiperazinlar hosil qiladi:



β -aminokislotalar qizdirilganda ammiak ajraladi va to'yinmagan karbon kislotalarning ammoniyili tuzlari hosil bo'ladi:



γ - va δ -va -- aminokislotalar qizdirilganda laktamlar (ichki amidlar) hosil bo'ladi:



Laboratoriya ishlari

Asbob va idishlar: stakancha, 500 ml li konussimon kolba, chinni kosacha, gaz gorelkasi yoki spirt lampa, probirka tutqich, shisha tayoqcha va probirkalar.

Reaktivlar: glikokolning 5% li eritmasi, kumush nitratning 1% li eritmasi, mis sulfatniig 5% li eritmasi, metil spirt, etil spirtning 96% li eritmasi, xlorsirka kislota, ammiakning konsentrangan eritmasi, natriy nitratning 1 n eritmasi, xlorid kislotaning 2 n eritmasi, universal indikator qog'oz, metiloranj, ko'k va qizil lakmus qog'oz, 40% li formalin, o'yuvchi natriyning 2 n eritmasi, metilrotning 0,2% li eritmasi.

Aminokislotalarning indikatorlarga munosabati. Aminokislota-lar molekulasiagi karboksil va aminogruppa o'zaro bir-birini neytrallaydi. Shuning uchun ham bir asosli monoaminokislotalarning suvdagi eritmalari neytral reaksiyaga ega bo'lib, indikatorlar rangini deyarli o'zgartirmaydi. Masalan, glikokolning suvdagi eritmasi juda kuchsiz kislotali muhitga ega.

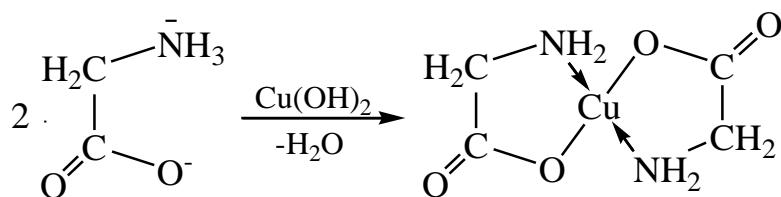
Probirkaga glikokolning 5% li eritmasidan 0,5 ml soling va uning rN qiymatini universal indikator qog'oz yordamida aniqlang. So'ngra eritmani ikki qismiga bo'ling. Birinchi qismiga bir tomchi metiloranj qo'shing va ikkinchisiga ko'k hamda qizil lakmus qog'ozlarini botirib ko'ring. Indikatorlarning rangi o'zgarmaydi.

Aminokislolar tuzlarining olinishi. 1) Aminokislolar kumush nitrat bilan reaksiyaga kirishib, qiyin eriydigan kumushli tuzlarini hosil qiladi.

Probirkaga glikokolning 5% li eritmasidan 1-2 ml quying va unga kumush nitratning 1% li eritmasidan tomchilab qo'shing. Bunda kumushli glikokol tuzining cho'kmasi hosil bo'ladi:



2) Aminokislolar mis tuzlari bilan reaksiyaga kirishib, suvda eriydigan ko'k rangli juda barqaror ichki kompleks tuzlar hosil qiladi:

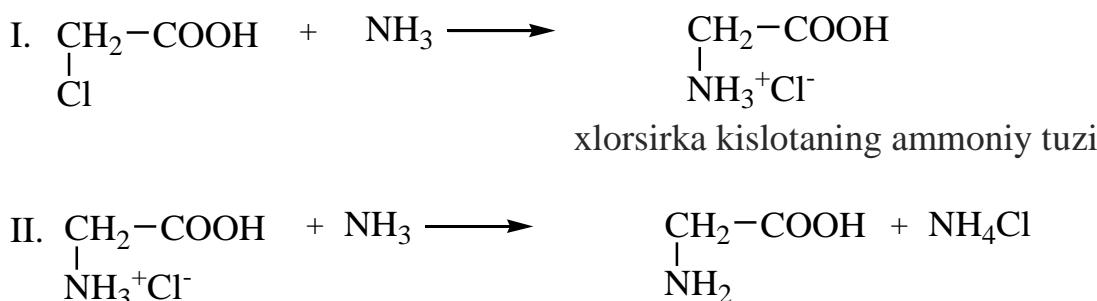


Bu ichki kompleks tuzda azot atomlari o'zining erkin elektron juftlari hisobiga mis atomi bilan koordinatsion bog' orkali bog'lanadi. Shuning uchun ham kompleksdagi metilen gruppalarining vodorod atomlari harakatchan bo'lib qoladi.

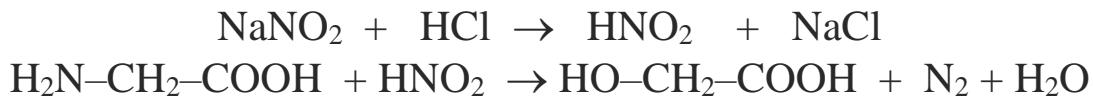
Probirkaga glikokolning 5% li eritmasidan 2 ml quying va unga mis sulfatning 5% li eritmasidan tomchilab qo'shing. Misning eruvchan kompleks tuzi hosil bo'lganligidan suyuqlik ochiq ko'k rangga bo'yaladi.

Eritmadan tuzni cho'ktirish uchun unga 4 ml 96% li etil spirt qo'shing. Ba'zan cho'kma bir necha soatdan so'ng hosil bo'ladi.

Glikokolning olinishi (*Tajriba mo'rili shkafda o'tkaziladi*). Kichik stakanchada 12-13 g xlorsirka kislotani 15 ml suvda eriting va aralashtirib turgan holda uni 200-220 ml miqdordagi ammiakning konsentrangan eritmasi solingan 500 ml hajmli konussimon kolbaga 7-10 minut mobaynida oz-ozdan tomchilab qo'shing. Kolbaning og'zini probka bilan berkitib, 3-4 soat qoldiring. So'ngra reaktsion aralashmani chinni kosachada kristallanish boshlangunga qadar bug'latung. Ajralgan kristallarni oz mikdordagi suvda eriting. Aminokislani cho'ktirish uchun cho'kma hosil bo'lishi tamom bo'lgunga qadar tomchilab metil spirt qo'shing. Kolbani muz bilansoviting va cho'kmaga tushgan glikokolni Byuxner voronkasida filtrlang. Uni sovuq metil spirt bilan yuving va qaynoq suvda qayta kristallang. Glikokol 232-236°C da suyuqlanadi. Reaksiya ikki bosqichda boradi:

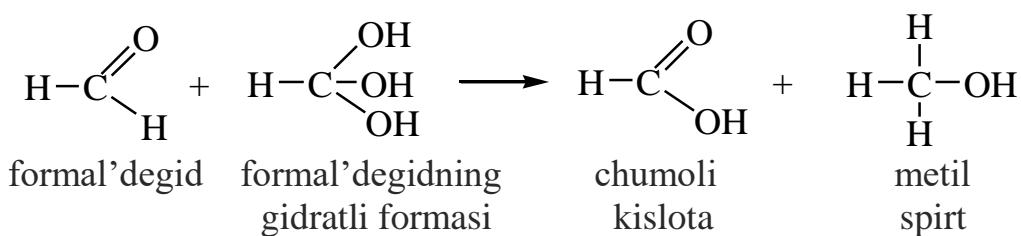


Glikokol bilan nitrat kislotaning o'zaro reaksiyasi. Probirkaga glikokolning 5% li eritmasidan 0,5 ml, natriy nitritning yangi tayyorlangan 1 n eritmasidan 0,5 ml va xlorid kislotaning 2 n eritmasidan 0,5 ml solib chayqating. Bunda gaz pufakchalari ajralib chiqadi:



Shu reaksiyadan foydalanib, ajralib chiqqan azot hajmini o'lchash bilan aminokislotalar va oqsillardagi aminogruppalarning miqdori aniqlanadi.

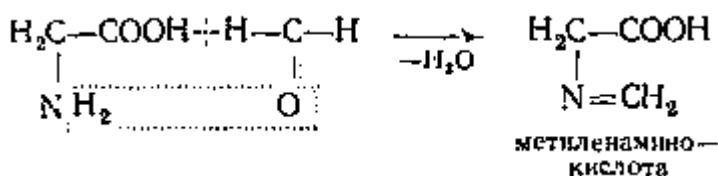
Aminokislotalar bilan formaldegidning o'zaro reaksiyasi. Probirkaga formalinning 40% li eritmasidan 1 ml soling va unga metilrotning 0,2% li eritmasidan 3-4 tomchi qo'shing. Bunda eritma kislotalarga xos qizil rangga bo'yaladi. Chunki suvdagi eritmalarida aldegidning bir molekulasi ikkinchi molekulasingin kislorodi hisobiga oksidlanib, kislotaga aylanadi va ikkinchi molekulasi tegishli spirtgacha qaytariladi:



Shuning uchun xam formaldegidning suvdagi eritmalarini doimo kislotali muhitga ega bo'ladi.

Qizil rangli (kislotali) eritmaga neytral muhit hosil bo'lgunicha o'yuvchi natriyning 2 n eritmasidan ozgina qo'shing. Bunda qizil rangli eritma sariq tusga kiradi.

Formalinning hosil bo'lgan neytral eritmasiga glikokolning 5% li eritmasidan 1-2 ml qo'shing. Bunda aralashma qizil rangga bo'yaladi. Chunki formaldegid glikokolning aminogruppasi bilan reaksiyaga kirishib, metilenaminokislota hosil qiladi:



Masala va mashqlar

1. Quyidagi aminokislotalar va ular xosilalarining tuzilish formulalarini yozing: a) 4-aminobutan-1 kislota, b) izoleytsin, v) 6-aminogeksan-1 kislota, g) 4-amino-2-metilpentan-5 kislota, d) 4-amino-2,3,5-trimetilgeksan-1 kislota, e) β -aminoglutar kislota, j) α -amino- β , γ , δ -trimetilkapron kislota, z) α,ϵ -diaminokapron kislota, i) α , δ -diaminovalerian kislota, k) glikokolning etil efiri, l) γ -aminomoy kislota nitrili, m) α -aminoqahrabo kislotaning monoamidi.

2. Uch molekula glitsin, uch molekula α -alanindan hosil bo'lgan tripeptidlarning formulalarini yozing va nomlang.

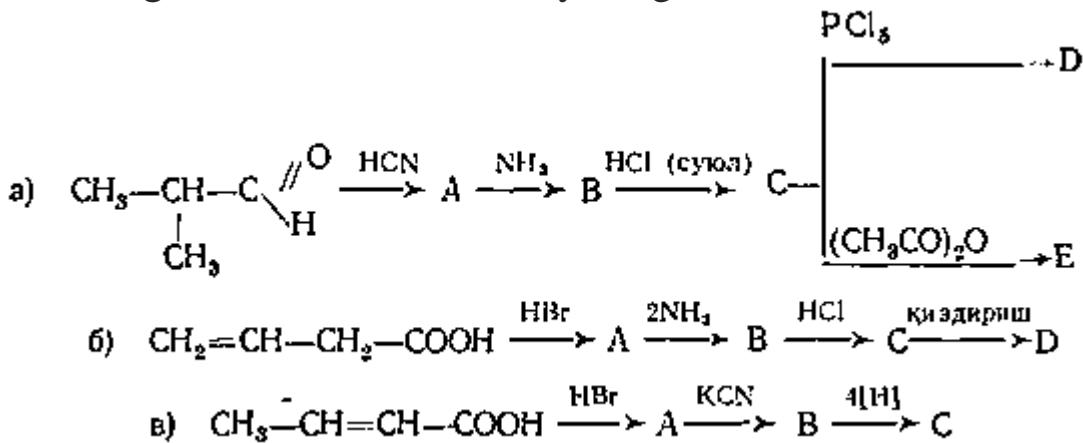
3. 3 . Quyidagi aminokislotalar optik antipodlarining proektsion formulalarini yozing: a) α -aminopropion kislota (alanin), b) β -aminomoy kislota.

4. Etil spirtdan glitsin hosil qiling.

5. Quyidagi aminokislotalar qizdirilganda sodir bo'ladigan reaksiyalarning tenglamalarini yozing:

a) a-aminopropion kislota, b) β -aminoizovalerian kislota, v) γ -aminovalerian kislota, g) γ -aminoizovalerian kislota.

6. Quyidagi reaksiya sxemalaridagi oraliq va oxirgi mahsulotlarning tuzilish formulalarini yozing.



7. S₃N₇O₂N tarkibli modda amfoter xossaga ega bo'lib, etil spirit bilan S₅N₁₁O₂N tarkibli birikma hosil qiladi.Qizdirilganda S₆N₁₀O₂N₂ tarkibli moddaga aylanadi, nitrit kislota bilan reaksiyaga kirishganda esa azot ajraladi. Uning tuzilishini aniqlang.

8. Etilenden alanin hosil qilish tenglamasini yozing.

OQSILLAR

Oqsillar α -aminokislotalarning amid (peptid) bog'lar orqali bog'langan qoldiqlaridan tuzilgan va tarkibida azot bor bo'lган murakkab yuqori molekulyar biopolimer moddalar. Ular barcha tirik organizmlarning hayot faoliyatida birinchi darajali ahamiyatga ega.

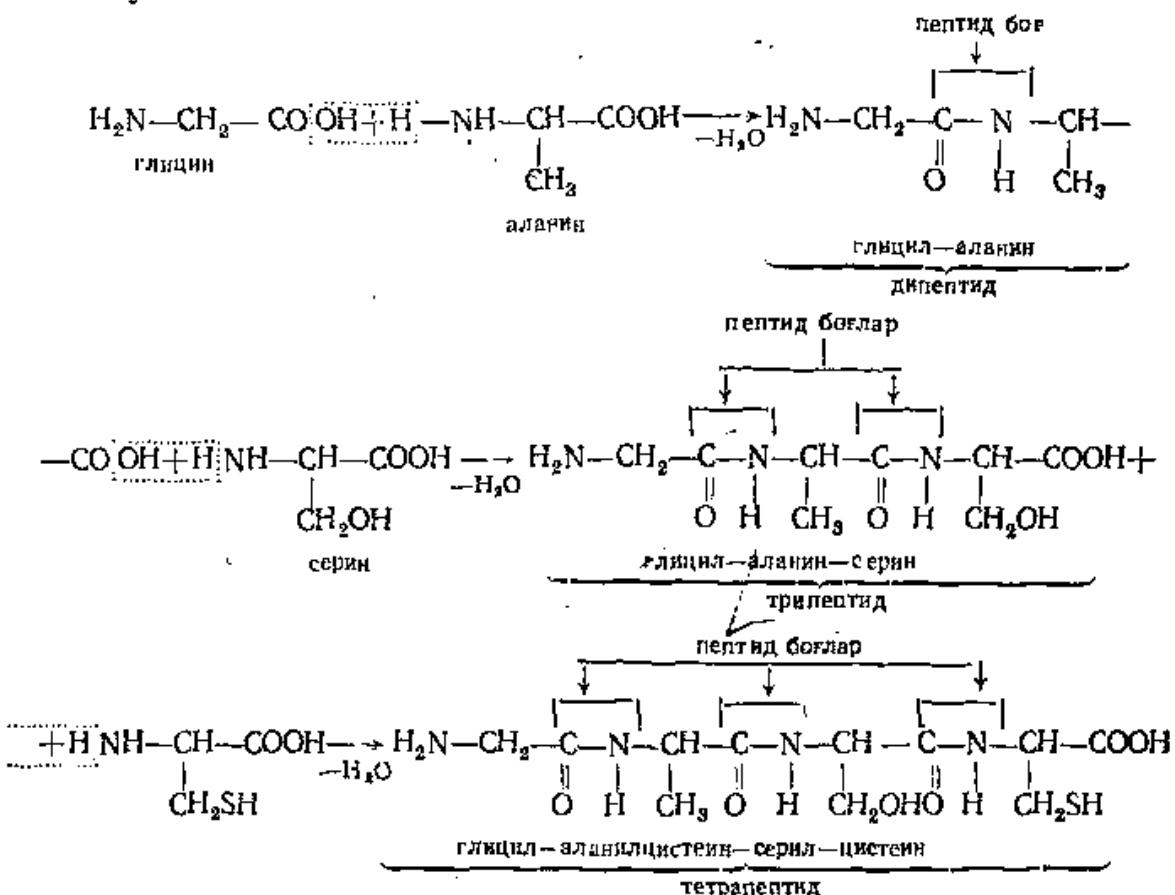
Oqsillarning tuzilishi juda murakkab bo'lib, molekulyar massasi yuqori (4-5 mingdan to bir necha milliongacha), tashqi faktorlar ta'siriga seziluvchan (oson denaturatsiyaga uchraydi) bo'lганligi sababli ularning tuzilishini aniqlash juda qiyin.

Hozirgi vaqtida oqsillar tuzilishini o'rghanishda kimyoviy metodlar bilan bir qatorda, xromatografiya, rentgen struktura analizi, IQ-spektroskopiya va boshqa zamonaviy metodlar qo'llanilmoqda.

Oqsillar ishqoriy, kislotali yoki fermentativ gidroliz qilinganda oxirgi mahsulotlar sifatida α -aminokislolar hosil bo'ladi. Tabiiy oqsillar tarkibiga L-qatorga mansub bo'lган 20 ta α -aminokislota kiradi.

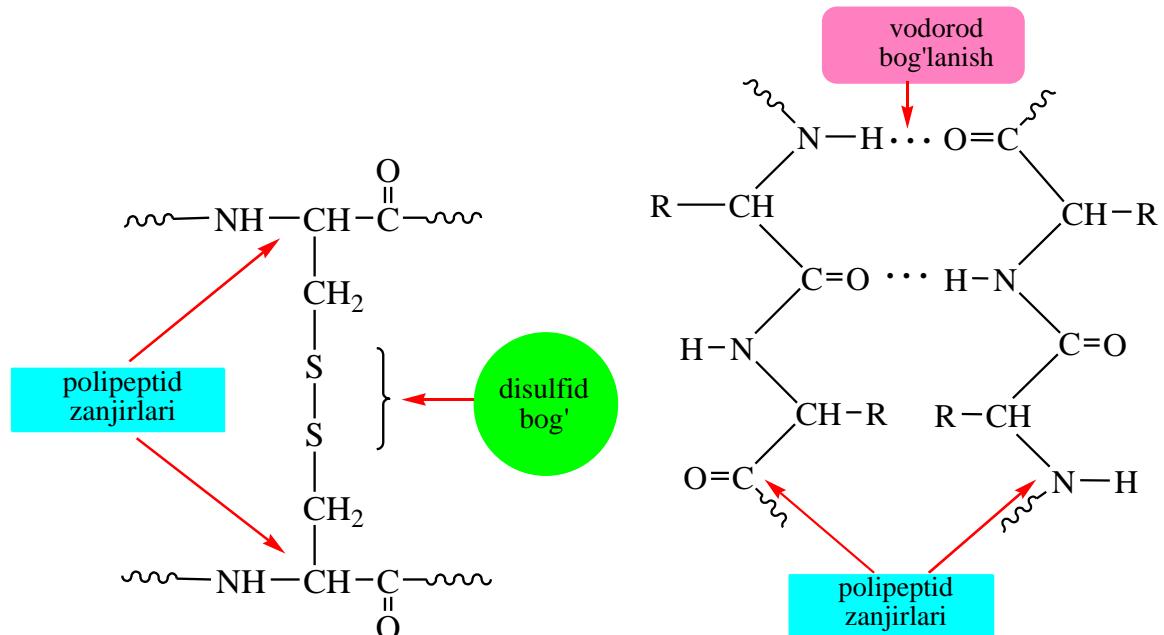
Polipeptid nazariyasiga ko'ra oqsil molekulasi o'zaro amid (peptid) bog'lar bilan bog'langan aminokislolar qoldiqlarining uzun zanjirlaridan (polipeptidlardan) iborat (A. D. Danilevskiy, E. Fisher).

Polipeptidlarning hosil bo'lish sxemasini quyidagicha tasvirlash mumkin:



Shunday sxema bilan pentapeptid, geksapeptid va boshqa polipeptidlardan hosil qilish mumkin.

Oqsillarda peptid bog'lardan tashqari aminokislotalar (tsistin) tarkibidagi oltingugurt atomlari hisobiga polipeptid zanjirlari o'rtasida hosil bo'ladigan disulfid ($-S-S-$) bog'lar, ayrim polipeptid zanjirlarining $-NH$ va $=C=O$ gruppalari o'rtasida hosil bo'ladigan vodorod bog'lanishlar ham uchraydi:



Oqsillar molekulasida turli xil kovalent bog'lar, Van-der-Vaals kuchlari va hokazolar bor. Oqsillar molekulasida karboksil va aminogruppalar borligidan ular amfoter xossalarga ega.

Oqsillar tarkibi va tuzilishiga ko'ra oddiy hamda murakkab oqsillarga bo'linadi.

Oddiy oqsillar (proteinlar) faqat α -aminokislotalar qoldiqlaridan iborat. Murakkab oqsillar (proteidlar) molekulasida esa oddiy oksillardan tashqari oqsil bo'lмаган qism - prostetik gruppa bo'ladi. Murakkab oqsillar tarkibiga prostetik gruppa sifatida uglevodlar, nuklein kislotalar, fosfat kislota, yog'lar va shukabilar kiradi.

Laboratoriya ishlari

Asbob va idishlar: 200-300 ml li konussimon kolbalar, 50, 100, 200 va 300 ml li ximiyaviy stakanlar, Byuxner voronkasi, suv purkash nasosi, voronkalar, shisha tayoqchalar, gaz gorelkasi yoki spirt lampa, suv hammomi, probirkalar va probirka tutqich.

Reaktivlar: oqsil eritmalari, surp matosi, filtr qog'oz, ammoniy sulfatning 15% li va 40% li eritmalari, jelatina, o'yuvchi natriyning 5% li, 10% li, 30% li va 40% li eritmalari, toluol, kontsektrlangan, sulfat, xlorid va sirka kislotalar, konsentrangan nitrat kislota ($d = 1,40$), Milon reaktivi (1-ilovaga qarang), xlorid kislotaning 10% li va 20% li eritmalari, formalin (40% li), fenolning suvdagi to'yingan eritmasi, qo'rg'oshin

atsetatning 10% li va 20% li eritmalari, mis sulfatning 0,2% li eritmasi, qizil kongo, fenolftalein.

Oqsil eritmasini tayyorlash. Oqsillarning xossalari va o'ziga xos reaksiyalarini o'rganish uchun har xil tabiiy mahsulotlardan (masalan, tuxumdan, go'shtdan, sutdan, undan) tayyorlanadigan oqsil eritmalari ishlatiladi.

1. Tuxum oqsili. Tovuq tuxumidan bitta olib, uning sarig'ini ajrating. Tuxum oqini (~25 ml) 200-300 ml li kolbada 100 ml distillangan suv bilan aralashtiring va kuchli chayqating. Aralashmani suv bilan namlab voronkada joylashtirilgan toza surp lattadan o'tkazib yoki Byuxner voronkasiga surp matosini joylashtirib filtrlang. Filtratda tuxum albumini va oz miqdorda globulin bo'ladi. Globulinning asosiy qismi surp matosida qoladi. Filtratni (tuxum albumini eritmasini) keyingi tajribalar uchun saqlab qo'ying.

2. Go'sht oqsillari. a) 25 g yog'siz yangi go'shtni qiyimalab, 50 ml suv solingan stakanga soling va uni 25-30 minut mobaynida shisha tayoqcha bilan aralashtirib turing. So'ngra aralashmani burmali filtr qog'ozdan o'tkazib filtrlang. Filtratda, asosan, muskul albumini va oz miqdorda globulin bo'ladi. Eritmaning qizil rangi uni tajribalarda ishlatish uchun xalal bermaydi.

b) filtrda qolgan go'shtni suv bilan 3-4 marta yaxshilab yuvining, Go'shtda qolgan suvni qo'lingiz bilan siqib tashlang. So'ngra muskul tolalarini stakanga soling va unga ammoniy sulfatning 15% li eritmasidan 50 ml qo'shing. Aralashmani shisha tayoqcha bilan 30 minut aralashtiring. So'ngra eritmani burmali filtr qog'ozdan o'tkazib, Byuxner voronkasida so'rish usuli bilan filtrlang. Filtratda go'sht globulini — miozin bo'ladi.

3. *Sut oqsillari.* 200-300 ml li stakanda 50 ml yangi sut bilan 50 ml ammoniy sulfatning 40% li eritmasini aralashtiring. So'ngra aralashmani burmali filtr qog'ozdan o'tkazib filtrlang. Tiniq filtratda sut albumini bo'ladi. Filtrda kazein, yog' va globulin qoladi.

4. *O'simlik oqsillari.* Stakanda 25 g bug'doy unini 100 ml distillangan suv bilan aralashtiring. Uni 30 minut chayqating va aralashmani burmali filtr qog'ozdan o'tkazib yoki Byuxner voronkasida so'rish usuli bilan filtrlang. Tiniq filtratda (agar u tiniq bo'lmasa takror filtrlang) bug'doy albumini - leykozin bo'ladi.

5. *Jelatina*. 1 g jelatinani 100 ml suvda eriting va unga o'yuvchi natriyning 50% li eritmasidan 0,5 ml qo'shing.

Tayyorlangan bu oqsil eritmalaridan tajribalar uchun bir necha kun foydalanish mumkin. Faqat go'sht oqsillari xona haroratsida 2-3 kundan so'ng buziladi.

Yangi tayyorlangan oqsil eritmalariga bir tomchi toluol (antiseptik) qo'shsa, bunday eritma tezda buzilmaydi.

Oqsillarga xos rangli reaksiyalar:

1. *Ksantoprotein reaksiyasi*. Oqsillar nitrat kislota ta'sirida iviydi va sariq rang beradi. Ammiak ta'sir ettirilganda bu rang to'q sariq rangga aylanadi. Bu reaksiyada oqsillar molekulasidagi aromatik aminokislotalarning (tirozin, triptofan va fenilalaninning) aromatik yadrosi nitrolanadi va sariq rangli polinitrobirkimlar hosil bo'ladi.

Probirkaga tuxum oqsili eritmasidan taxminan 2-3 ml quying va unga ehtiyyotlik bilan bir necha tomchi konsentrangan nitrat kislota qo'shing. Ikkala suyuqlik chegarasida cho'kmaga tushgan oksilning oqtiniqmas halqasi hosil bo'ladi. Aralashma qizdirilganda eritma va cho'kma sariq rangga bo'yaladi. So'ngra aralashmani soviting va unga ishqoriy muhit hosil bo'lgunicha tomchilatib ammiakning 10% li eritmasidan qo'shing. Bunda eritma to'q sariq rangga bo'yaladi. Chunki ishqoriy muhitda sariq rangli polinitro birikmalar to'q sariq rangli anionlarga aylanadi.

Tuxum oqsili o'rniga go'sht, sut, un oqsillari va jelatina olib Shu tajribani takrorlang.

Jelatina bunday reaksiyaga kirishmaydi. Chunki jelatina tarkibida ko'pgina aminokislotalar (tirozin, triptofan va fenilalanin) yo'q.

2. *Biuret reaksiyasi*. Oqsillar mis tuzlari va ishqorlar ta'sirida binafsha rang beradi. Peptid bog'li boshqa moddalar (di-, tri-, tetra-, polipeptidlар va biuret) ham bu reaksiyaga kirishadi. Bu reaksiyada mis oqsillar bilan rangli komplekslar hosil qiladi. Bunday misli kompleks birikmalarning rangi peptid bog' bilan bog'langan aminokislotalarning soniga qarab turlicha bo'ladi. Masalan, dipeptidlар - ko'k, tripeptidlар - binafsha, tetrapeptidlар va undan yuqori peptidlар esa qizil rang beradi.

Mis sulfat tuzini ortiqcha mikdorda qo'shmaslik kerak. Aks holda hosil bo'ladigan ko'k rangli mis (II)-gidroksid binafsha rangni niqoblaydi (ko'rinishiga halal beradi).

Probirkaga tuxum oqsili eritmasidan 2-3 ml, o'yuvchi natriyning 10% li eritmasidan 2-3 ml quying va unga mis sulfatning 0,2% li eritmasidan bir necha tomchi tomizing. Eritma binafsha rangga bo'yaladi.

Bu reaksiyani go'sht, sut, un oqsillari va jelatina bilan ham takrorlang.

3. Adamkevich-Gopkins reaksiyasi. Oqsillar konsentrangan sulfat va sirka kislotalar aralashmasi bilan qizdirilganda qizil-binafsha rangga bo'yaladi. Bunda sirka kislotada qo'shilma sifatidagi glioksil kislota HOOC-CHO oqsillar tarkibidagi triptofan bilan reaksiyaga kirishib, rangli kondensatlanish mahsulotlarini hosil qiladi.

Probirkada 1 ml konsentrangan sulfat kislota bilan 2 ml muz sirka kislotani aralashtiring va unga tuxum oqsili eritmasidan 1 ml qo'shing. So'ngra aralashmani ehtiyyotlik bilan qizdiring. Bir ozdan so'ng aralashma qizil-binafsha rangga bo'yaladi.

Jelatina bu reaksiyaga kirishmaydi. Chunki uning tarkibida triptofan qoldig'i yo'q.

4. Milon reaksiyasi. (*Simob-azotli reaktiv bilan bo'ladigan reaksiya*). Tarkibida fenol gidroksidi bor aminokislotalar (tirozin va triptofanni) saqlagan oqsillar simob-azotli reaktiv (Milon reaktivi) bilan qizil rang beradi.

Probirkaga tuxum oqsili eritmasidan 1 ml soling va unga simob-azotli reaktivdan 0,5 ml qo'shib, gaz gorelkasida yoki suv hammomida qizdiring. Bunda aralashma qizil rangga bo'yaladi.

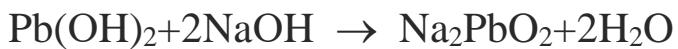
Bu reaksiyani go'sht, sut, un oqsillari va jelatina bilan takrorlab ko'rishingiz mumkin. Jelatina tarkibida tirozin va triptofan yo'qligi sababli u Milon reaktivi bilan qizil rang hosil qilmaydi.

Oqsillardan tashqari molekulasida fenol gidroksili bor boshqa moddalar masalan, ko'pchilik polifenollar, alkaloidlar ham Milon reaksiyasini beradi.

5. Oltingugurtga xos reaksiya. Tarkibida oltingugurtli aminokislotalar (tsistin, tsistein va metionin) bor oqsillar plyumbit eritmasi bilan qizdirilganda qora cho'kma xosil bo'ladi.

Probirkaga tuxum oqsili eritmasidan 1 ml, o'yuvchi natriyning 30 %li eritmasidan 2 ml soling va aralashmani 2-3 minut qaynating. Bunda cho'kma hosil bo'ladi (qizdirish davom ettirilsa u eriydi) va ammiak ajraladi (hididan bilsa bo'ladi). Hosil qilingan issiq ishqoriy eritmaga qo'rg'oshin atsetatning 10% li eritmasidan 1 ml qo'shing va aralashmani yana qaynating. Bunda dastlab hosil bo'lgan qo'rg'oshin gidroksidning oq

cho'kmasi mo'l miqdor o'yuvchi natriy eritmasida eriydi (natriy plyumbit hosil bo'ladi). Oqsil tarkibidagi oltingugurt esa asta-sekin vodorod sulfid holida ajralib, qo'rg'oshin tuzi bilan reaksiyaga kirishadi va qurg'oshin sulfidning qora cho'kmasini hosil qiladi:



Oqsillar o'yuvchi ishqorlar bilan qizdirilganda o'zgarib, peptid bog'laridan qisman gidrolizlanadi. Shu bilan birga aminogruppaning bir qismi ammiak holida ajraladi.

Jelatina tarkibida oltingugurt deyarli yo'q. Shuning uchun ham u bu reaksiyaga kirishmaydi.

Oqsillarning ivishi. Ko'p oqsillar qizdirilganda iviydi va cho'kmaga tushadi. Oqsillarning ivishi qaytmas protsessdir. Chunki 80-100°C da qaynatilganda oqsil molekulalari o'z strukturasini o'zgartiradi (denaturatlanadi). Oqsil eritmalariga neytral tuzlar (natriy xlorid, ammoniy sulfat) qo'shib qizdirilganda oqsil oson va tez iviydi. Oqsillar kuchsiz kislotali muhitda oson va to'liq cho'kadi. Ular neytral va kuchli kislotali muhitda birmuncha yomon, ishqoriy muhitda mutlaqo cho'kmaydi.

Probirkaga tuxum oqsili eritmasidan 3 ml quying va uni qaynagunicha gaz gorelkasi alangasida qizdiring. Bunda oqsil pag'a-pag'a bo'lib yoki loyqa holida cho'kadi. So'ngra aralashmani soviting va uni ikki qismiga bo'ling. Birinchi qismiga 1-2 tomchi konts. sirka kislota, ikkinchisiga esa ammoniy sulfatning 15% li eritmasidan 1-2 tomchi qo'shing va ikkala aralashmani ham qaynay boshlaguncha qizdiring. Ikkala probirkada ham ivigan oqsil miqdori ortadi. Probirkalardagi aralashmalarни soviting va ularga chayqatib turgan holda dastlab 2 ml dan suv, so'ngra o'yuvchi natriyning 5% li eritmasidan 1 ml dan qo'shing. Ivigan oqsil cho'kmasi suvda erimaydi, ishqor eritmasida esa eriydi. Ishqoriy eritma qaynatilganda ham oqsil ivimaydi.

Oqsillarning konsentrangan kislotalar ta'sirida cho'kishi. Oqsillar konsentrangan mineral va ayrim organik kislotalar ta'sirida tuzsimon birikmalar hosil qiladi va bir vaqtning o'zida cho'kmaga

tushadi. Hosil bo'lgan cho'kmalar suvda erimaydi, Chunki kislotalar ta'sirida oqsil molekulasi qaytmas denaturatsiyaga uchraydi.

To'rtta probirka olib, ularning har qaysisiga tuxum oqsili eritmasidan 1-1,5 ml dan quying. So'ngra probirkalarni qiya holda ushlab ehtiyyotlik bilan birinchi probirkaga uning devori bo'y lab pipetkadan 1 ml konts. sulfat kislota, ikkinchisiga 1 ml konts. xlorid kislota, uchinchisiga 1 ml konts. nitrat kislota va to'rtinchisiga 1 ml konts. muz sirkal kislota quying. Kislotalarni oqsil eritmasi bilan aralashib ketmaydigan qilib qo'yish kerak. Bunda ikkala suyuqlik chegarasida oqsil cho'kmasing oq halqasi hosil bo'ladi. Chayqatilganda nitrat kislota ta'sirida hosil bo'lgan cho'kmalar esa bu kislotalarning ortiqchasida erib ketadi. Bu tajribani go'sht, sut, un oqsillari va jelatina eritmasi bilan ham takrorlab ko'rish mumkin.

Jelatina mineral kislotalar ta'sirida cho'kmaga tushmaydi. Oqsillarni cho'ktirish uchun kuchli organik kislotalardan tri-xlorsirka va 5-sulfosalitsil kislotalar ko'p ishlatiladi.

Oqsillarning og'ir metallarning tuzlari ta'sirida cho'kishi. Og'ir metallarning tuzlari oqsillar bilan suvda erimaydigan birikmalar hosil qilib, oqsillarni eritmalardan to'liq cho'ktiradi. Oqsillar og'ir metallarning tuzlari ta'sirida qaytmas denaturatsiyaga uchraydi. Lekin Shunga qaramay ,hosil bo'lgan cho'kmalarning ba'zilari tuzning ortiqcha miqdorida eriydi.

Ikkita probirka olib, ularga tuxum oqsili eritmasidan 1 ml dan quying. So'ngra chayqatib turgan holda birinchi probirkaga mis sulfatning suvdagi to'yingan eritmasidan, ikkinchisiga esa qo'rgoshin atsetatning 20% li eritmasidan tomchilatib qo'shing. Ikkala probirkada ham cho'kma hosil bo'ladi.

Oqsillarning fenol va formalin ta'sirida cho'kishi. Oqsillar molekulasidagi erkin aminogruppalar hisobiga fenol va formaldegid bilan reaksiyaga kirishib, yomon eriydigan kondensatsiya mahsulotlari hosil qiladi. Bunda oqsil molekulasi denaturatsiyaga uchraydi. Mikroorganizmlarning tirik hujayralari ularning plazma oqsillari denaturatsiyaga uchraganda halok bo'ladi. Fenol va formalinning dezinfektsiya qilishda ishlatilishi shunga asoslangan.

Ikkita probirka olib, ularga tuxum oqsili eritmasidan 1 ml dan quying. So'ngra birinchi probirkaga formalin eritmasidan 1 ml, ikkinchisiga esa fenolning suvdagi to'yingan eritmasidan 1 ml qo'shing.

Reaktsion aralashmalarni 10-15 minut tindiring. Bunda ikkala probirkada ham oqsil cho'kmaga tushadi.

Oqsillarning ammoniy sulfat ta'sirida tuzlanishi. Probirkaga tuxum oqsili eritmasidan taxminan 1 ml quyib, chayqating. Bunda oqsil loyqa holida yoki pag'a-pag'a bo'lib cho'kadi. Cho'kmani burmali filtrdan o'tkaznb filtrlang va tiniq filtratga aralashtirib turib to'yinguncha kukun holidagi ammoniy sulfatdan (ammoniy sulfat erimay qolgunicha) qo'shing. Bunda oqsil yana cho'kmaga tushadi. Tajribani go'sht, sut va un oqsillari bilan takrorlang.

Oqsil eritmalarining bufer xossalari. Oqsillar amfoter moddalar bo'lgani uchun eritmada bufer xossalarni namoyon qiladi, ya'ni vodorod ionlarini ham, gidroksil ionlarini ham bog'lay oladi.

1. Probirkaga 1 tomchi konsentrangan xlorid kislota va 15 tomchi distillangan suv quyib, kuchli chayqating. Hosil qilingan eritmadan bir tomchi olib, boshqa probirkaga soling va unga yana 15 tomchi distillangan suv qo'shib chayqating. Tayyorlangan xlorid kislotaning suytirilgan eritmasiga 2-3 tomchi qizil kongo qo'shing. Bunda eritma ko'k rangga bo'yaladi.

Toza probirkaga tuxum oqsili eritmasidan 9-12 tomchi va xlorid kislotaning ko'k rangli eritmasidan 3-4 tomchi soling. Bunda ko'k rang och qizil rangga o'tadi. Bu tajribada oqsil asoslar kabi reaksiyaga kirishib, vodorod ionlari konsentratsiyasini kamaytiradi.

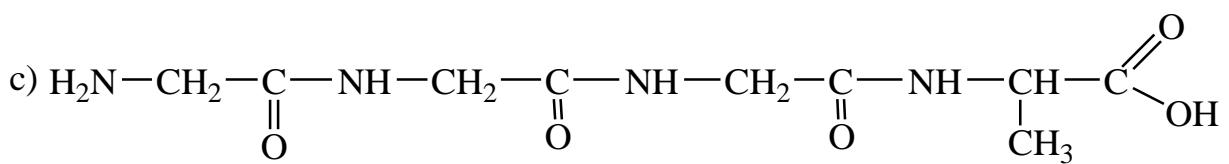
2. Probirkaga o'yuvchi natriyning 40% li eritmasidan 1 tomchi va 15-20 tomchi distillangan suv quyib, kuchli chayqating. Hosil qilingan eritmadan bir tomchisini boshqa probirkaga soling va unga yana 15-20 tomchi distillangan suv qo'shib chayqating. O'yuvchi natriyning juda suytirilgan eritmasiga 2-3 tomchi fenolftalein qo'shing. Bunda eritma och qizil rangga bo'yaladi (agar eritma to'q-qizil rangga bo'yalsa, unga yana distillangan suv qo'shib, och qizil rang hosil bo'lgunicha suytirish kerak).

Toza probirkaga tuxum oqsili eritmasidan 9-12 tomchi va o'yuvchi natriyning och qizil rangli eritmasidan 3-4 tomchi solib chayqating. Bunda eritma rangsizlanadi. Bu tajribada oqsil kislota kabi reaksiyaga kirishib, gidroksil ionlari konsentratsiyasini kamaytiradi.

Savol va mashqlar

1. Quyidagi peptidlarning nomini ayting:

- a) $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\overset{||}{\text{C}}}-\text{NH}-\underset{\text{CH}_2\text{OH}}{\underset{|}{\text{CH}}}-\underset{\text{O}}{\overset{||}{\text{C}}}-\text{NH}-\underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-\underset{\text{OH}}{\overset{||}{\text{C}}}\text{O}$
- b) $\text{H}_2\text{N}-\underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-\underset{\text{O}}{\overset{||}{\text{C}}}-\text{NH}-\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\overset{||}{\text{C}}}-\text{NH}-\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\overset{||}{\text{C}}}-\text{NH}-\underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-\underset{\text{OH}}{\overset{||}{\text{C}}}\text{O}$



2. a) glitsindan, b) alanindan, v) serindan dipeptidlар hosil qilish reaksiyalari tenglamalarini yozing va dipeptidlarni nomlang.

3. a) glitsindan va leytsindan (α -aminoizokapron kislotadan);

b) glitsindan va alanindan qanday dipeptidlар hosil bo'lishi mumkin.

4. a) bir molekula glitsin va ikki molekula alanindan, b) ikki molekula glitsin va bir molekula alanindan qanday tripeptidlар hosil bo'lishini yozing va ularni nomlang.

5. Quyidagi peptidlarning tuzilish formulalarini yozing:

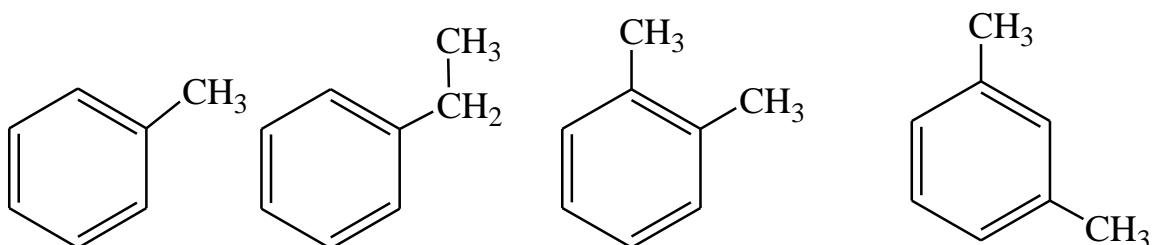
a) diglitsil-leytsin; b) alanil-glutaminil-seril-tsisteil-leytsin;

v) diglitsil-alanil-serin.

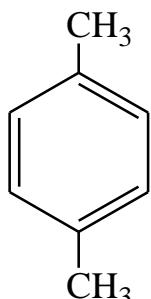
6. a) glitsil-tsisteil-alanil-serin; b) diseril-tsisteil-glutaminil-alanin gidrolizlanganda qanday aminokislolar hosil bo'ladi? Reaksiya tenglamalarini yozing.

BENZOL VA UNING GOMOLOGLARI

Toluol, etilbenzol, ksilollar, trimetilbenzollar va boshqa mono-, di-, tri-, tetra alkilbenzollar benzolnnng muhim gomologlari bo'lib, ularning umumiy formulasasi C_nH_{2n-6} bilan ifodalanadi:



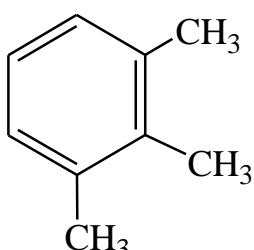
toluol



n-ksilol
n-dimetilbenzol
1,4-dimetilbenzol

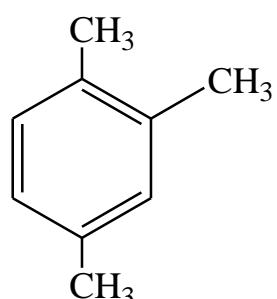
etilbenzol

o-ksilol
o-dimetilbenzol
1,2-dimetilbenzol

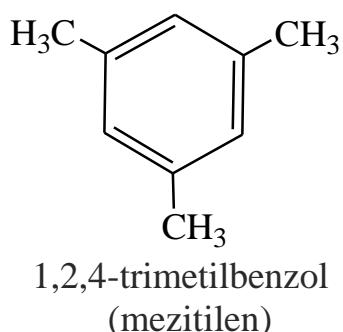


1,2,3-trimetilbenzol

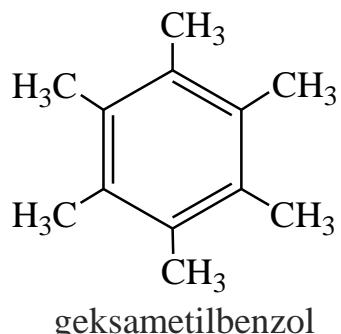
m-ksilol
m-dimetilbenzol
1,3-dimetilbenzol



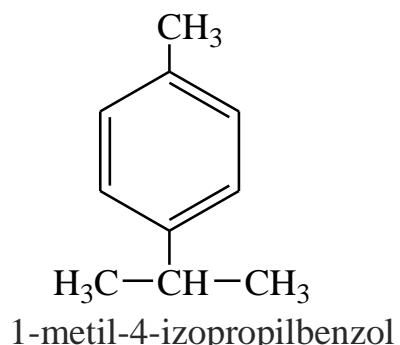
1,2,4-trimetilbenzol



1,2,4-trimetilbenzol
(mezitilen)



geksametilbenzol



1-metil-4-izopropilbenzol

Sanoatda aromatik birikmalar olishning muhim manbai toshko'mirdir. Toshko'mirni quruq haydash ($1000\text{-}1100^{\circ}\text{C}$ da pechlarda qizdirish) yo'li bilan olinadigan toshko'mir smolasi (smoladan tashqari koks va koks gazlari ham hosil bo'ladi) tarkibida 300 dan ortiq, aromatik birikma bo'ladi. Shu smoladan 160 dan ortiq mahsulot ajratib olinadi.

Benzol va uning gomologlarini olishning bir necha sintetik usullari mavjud bo'lib, biz ularning ayrimlari bilan tajribalarda tanishamiz.

Laboratoriya ishlari

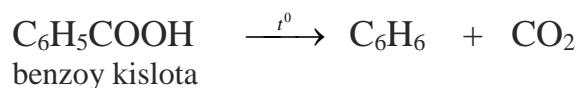
Asbob va idishlar: hovoncha, gaz o'tkazish nayi o'rnatilgan probka, gaz gorelkasi yoki spirit lampa, ajratgich voronka, teskari sovitgich o'rnatilgan 250 ml li tubi yumalok, kolba, Libix sovitgichi, suv hammomi, shpatel, chinni kosacha, suv purkash nasosi, Byuxner voronkasi, qaynatgich, probirkalar, probirka tutqich, shtativ va uning qisqichlari.

Reaktivlar: beizoy kislota, natron ohak (agar natron ohak uzoq vaqt turgan bo'lsa, ishlatishdan oldin uni qizdirish kerak), suvsiz kalsiy xlorid, natriy benzoat, muz, natriy metali, absolyut efir, etil bromid, brombenzol, xloroform, toluol, benzol, uglerod (IV)- xlorid, suvsiz alyuminiy xlorid, naftalin, antratsen, etil spirt,

etilbenzol, ksilollar, bromli suv, sulfat kislotaning 2 n va 10 % li eritmalari, soda (quruq), kaliy permanganatning suvdagi 1% li eritmasi, kaliy permanganat kristallari.

Benzoy kislotadan benzol olish. Benzoy kislotani dekarboksillash (ishqor qo'shib qizdirish yo'li bilan karboksil gruppidan karbonat angidrid ajratib chiqarish) orqali ancha toza benzol olish mumkin.

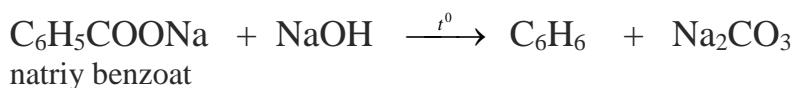
Hovonchada 5 g benzoy kislota bilan 10 g natron ohakni maydalab aralashtiring. Aralashmani probirkaga soling va uning og'zini uzun gaz o'tkazish nayi o'rnatilgan probka bilan berkiting. Probirkani shtativ qisqichiga o'rnatning va gaz o'tkazish nayining pastki uchini muz bilan sovitiladigan ozgina suvi bor yig'gich-probirkaga tushiring. Quruq aralashmali probirka dastlab ehtiyyotlik bilan pastroq alangada, so'ngra esa qattiq, qizdiriladi. Aralashma butunlay qoraygach, qizdirishni to'xtating. Yig'gichdagi haydalgan suyuqlik ikki qatlamga ajraladi. Yuqorigi qavat (benzol) odatda kristallanadi, Bu kristallar gaz o'tkazish nayining teshigini berkitib qo'ymasin. Yig'gichdagi suyuqlikning yuqori qavati ajratgich voronka yordamida ajratib olinadi. Unga bir necha bo'lak kalsiy xlorid solib quriting va haydang. Benzol 79-80° C da to'liq haydaladi va 2 - 2,5 g ni tashkil etadi:



Natriy benzoatdan benzol olish. Karbon kislotalarning kaliyli yoki natriyli tuzlarini ishqor qo'shib qizdirish yo'li bilan parchalash uglevodorod olishning umumiy usullaridan biri hisoblanadi. Shu usuldan foydalanib, natriy benzoatdan benzol olish mumkin.

Quruq probirkaga 1 massa qism natriy benzoat va 2 massa qism natron ohakdan iborat aralashma soling. Probirkani shtativ halqasiga gorizontal holatda o'rnatning va uning og'zini gaz o'tkazish nayi o'rnatilgan probka bilan berkiting.

Gaz o'tkazish nayining pastki uchini muz bilan sovitiladigan suvli probirkaga tushiring. Aralashma solingan probirkani gaz gorelkasi alangasida qizdiring. Benzolni yig'gich (probirka) ga haydalishi uchun, avval, probirkaning yuqori qismini, so'ngra aralashmani qizdiring. Reaksiya natijasida hosil bo'lgan benzol yig'gichdagi suv yuzasida mayda moysimon tomchilar holida to'planadi. Benzolni unga xos hididan bilish mumkin.

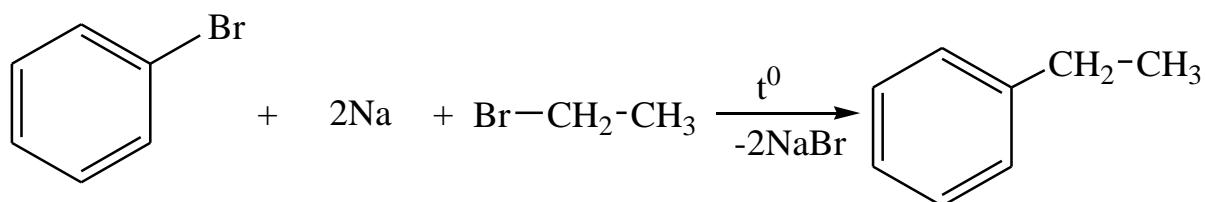


Etilbenzolning olinishi. Benzol gomologlari birinchi marta 1863 yilda

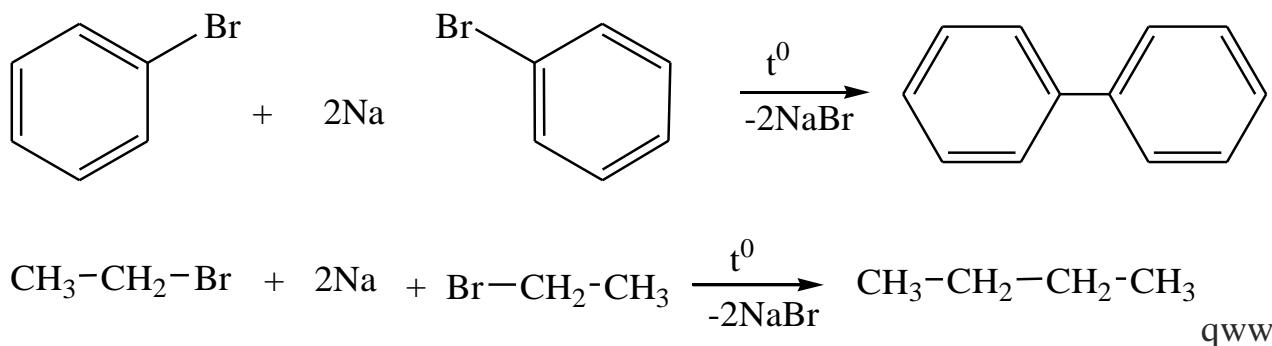
R.Fittig tomonidan sintez qilingan. Fittig reaksiyasiga ko'ra benzol gomologlarini olish uchun benzolning galogenli hosilalari bilan galoid alkillar

aralashmasiga natriy metali ta'sir ettiriladi. Bu reaksiya Vyurts — Shorigin reaksiyasi bo'yicha metan gomologlarini olish jarayoniga o'xshaydi.

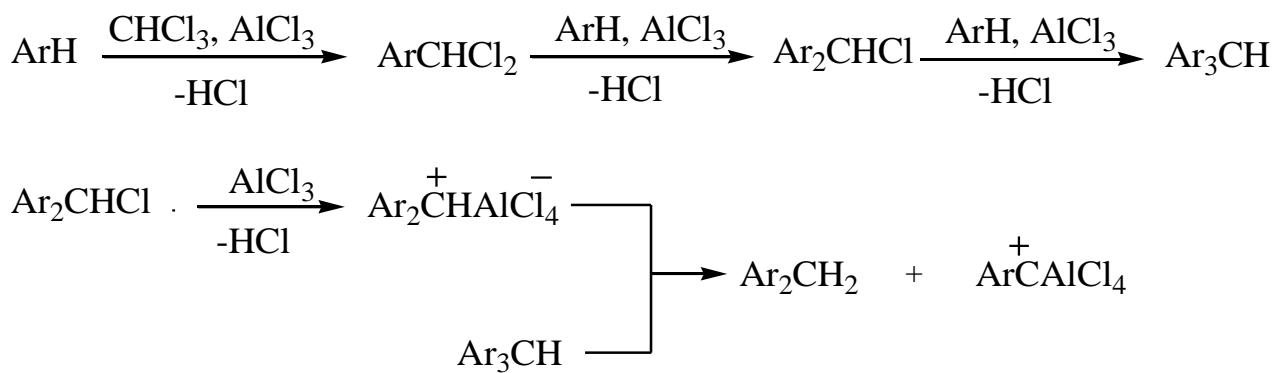
Teskari sovitgich o'rnatilgan 250 ml sig'imli yumaloq tubli kolbag'a yupqa qirindilar holida kesilgan natriydan 10-12 g soling. 35-40 ml absolyut efir quying va aralashmani suv hammomida qizdiring. Natriy to'liq erigandan so'ng, unga 30 g etil bromid va shuncha brombenzol qo'shib (reaktivlarni kolbag'a pribor qismlarini ajratmay turib, sovitgich forshtosi orqali quyish kerak), bir necha soat (kelgusi kungacha) tinch qoldiring. So'ngra efir suv hammomida haydaladi va idishda qolgan etilbenzol (134°C da qaynaydigan suyuqlik) odatdag'i usul bilan haydab olinadi:



Bu reaksiyada qo'shimcha mahsulotlar sifatida butan va difenil hosil bo'ladi:



Aromatik birikmalarga xos rangli reaksiya. Benzol gomologlari uglerod (IV)-xlorid yoki xloroform va suvsiz alyuminiy xlorid ta'siridan to'q sariqdan qizilgacha bo'lган turli ranglarni beradi. Bu ranglar triarilmetyl (Ar_3C^+) karboniy ionlarining hosil bo'lishi natijasida vujudga keladi. Triarilmetyl karboniy ionlari 999Fridel - Krafts reaksiyasi bo'yicha quyidagicha hosil bo'ladi:



Bu rangli reaksiya Fridel - Krafts reaksiyasiga kirishadigan (turli alkilbenzollardan tashqari) aromatik birikmalar uchun xarakterlidir. Shunisi qiziqarlik, har bir aromatik sistema o'ziga xos rang beradi. Masalan, galogenbenzollar - xloroform va suvsiz alyuminiy xlorid ta'sirida to'q sariqdan qizilgacha bo'lgan rang, naftalin havo rang, fenantren qirmizi rang, shuningdek, antratsen yashil rang beradi. Alifatik birikmalar xloroform va alyuminiy xlorid ta'sirida rang bermaydi. Probirkaga 1-2 ml xloroform yoki uglerod (IV)-xlorid va taxminan shuncha aromatik uglevodorod masalan, toluol quying. Probirkani qiya holda ushlab ingichka shpatel bilan 0,3-0,4 g suvsiz alyuminiy xlorid soling va kuchli chayqating. Bir ozdan so'ng asta - sekin har xil ranglar paydo bo'la boshlashini kuzating.

Shu tajribani brombenzol, naftalin, antratsen va boshqa aromatik birikmalar bilan ham takrorlab ko'ring. Aromatik birikmalarga mansub bo'lgan moddalar hosil qiladigan xarakterli ranglarga e'tibor bering.

Benzol va uning gomologlarining fizikaviy xossalari. Benzol va uning gomologlari o'ziga xos hidli suyuqlik yoki qattiq moddalardir. Ular suvda erimaydi, qutbli organik erituvchilarda yaxshi eriydi. Solishtirma massalari birdan kichik. yondirilganda tutun hosil qiladi.

1. To'rtta probirka olib, ularning har biriga 1 ml dan benzol quying. Birinchi probirkaga shuncha suv, ikkinchisiga etil spirt, uchinchisiga xloroform va to'rtinchisiga dietil efir qo'shing. Probirkalarni yaxshilab chayqating. Suvli probirkadagi aralashma ikki qatlamga ajraladi. Benzol organik erituvchilarda yaxshi eriganligi sababli, qolgan uchta probirkada bir jinsli eritma hosil bo'ladi.

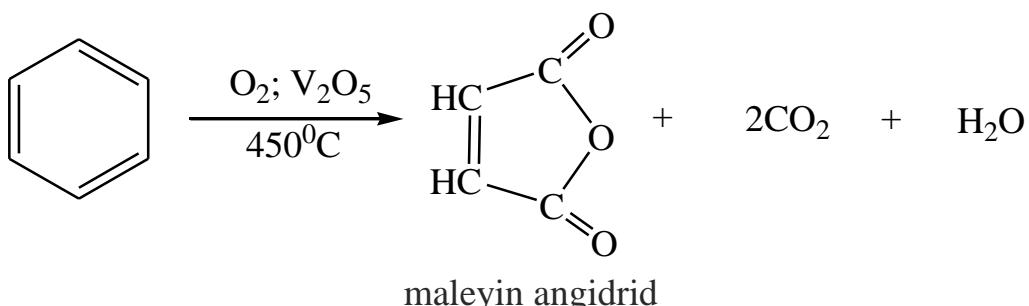
2. Benzol va uning gomologlarining bug'lanish tezligini taqqoslash uchun filtr qog'oz olib, unga shisha tayoqcha yordamida benzol, toluol, etilbenzol hamda ksilollardan tomizing va bu dog'larning qurishi uchun ketgan vaqt ni hisoblang.

3. Bu tajriba mo'rili shkafda o'tkaziladi! Chinni kosachaga bir tomchi benzol tomizing va uni yondiring. Benzol dudli alanga hosil qilib yonadi.

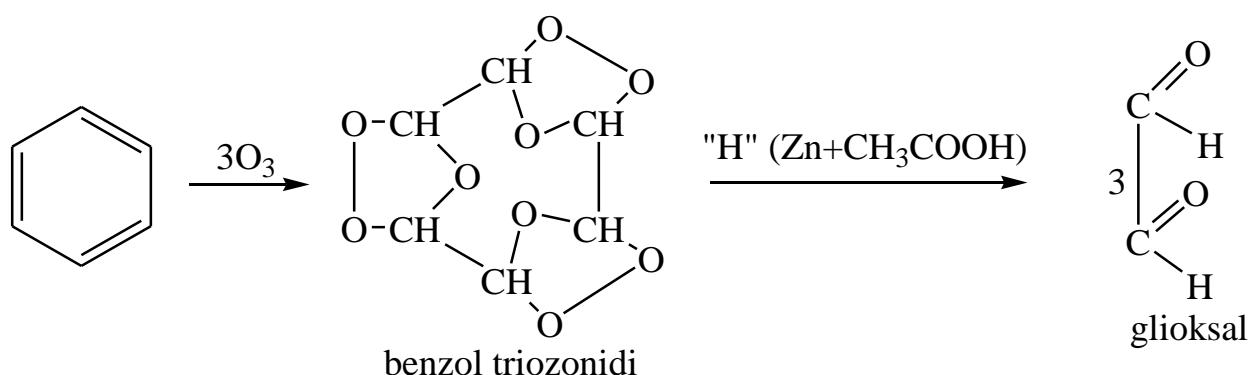
Benzolga bromli suvning ta'siri. Probirkaga 3 tomchi benzol quyib, unga 2 tomchi bromli suv qo'shing va chayqating. Bir oz tinch qoldirgandan so'ng probirkadagi pastki qavat (bromli suv) rangsizlanadi, yuqorigi qavat (benzol) esa sarg'ish jigar rangga bo'yaladi. Brom suvga nisbatan benzolda yaxshi eriydi va shuning uchun ham u chayqatilganda suvli qavatdan benzol qavatiga o'tadi. Odatdagi sharoitda brom benzolga birikmaydi.

Benzolga oksidlovchilarining ta'siri. Probirkaga 3 tomchi benzol va uch tomchi kaliy permanganatning suvdagi 1% li eritmasidan soling, so'ngra sulfat kislotaning 2 n eritmasidan 1-2 tomchi qo'shing. Probirkadagi aralashmani qattiq chayqating. Bunda kaliy permanganat eritmasining pushti rangi o'zgarmaydi. Chunki benzol kaliy permanganat eritmasi ta'sirida neytral va ishqoriy muhitlarda hatto sulfat kislota eritmasi qo'shilganda ham, qizdirilganda ham o'zgarmaydi. Benzol halqasini oksidlash uchun juda kuchli oksidlovchilardan foydalanimadi yoki bo'lmasa halqaga elektronodonor o'rinosarlar (—OH , NH_2 , alkillar) kiritilib, uni aktivlashtiriladi.

Sanoatda benzolni vanadiy (V)-oksid ishtirokida havo kislorodi bilan oksidlab malein angidrid olinadi. Bunday oksidlanish natijasida benzol halqasi parchalanadi:



Benzol ozon bilan olefinlarga nisbatan ancha sekin reaksiyaga kirishadi va juda tez portlovchi triozonid hosil qiladi. Triozonid gidrolizlanganda vodorod peroksid bilan glioksalga parchalanadi. Lekin vodorod peroksid hosil bo'lgan glioksalni oksidlab, oksolat kislotaga ($\text{HOOC}-\text{COOH}$) aylantiradi. Shuning uchun ham glioksal olish maqsadida triozonid Pd yoki Ni katalizatorligida molekulyar vodorod yoki rux va sirka kislota bilan qaytariladi:

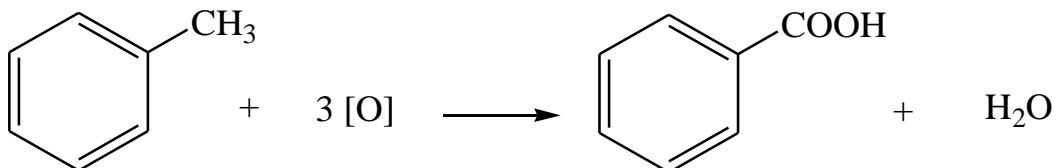


Ozonlash reaksiyasida benzol yadrosinnng to'yinmaganligi xarakteri namoyon bo'ladi.

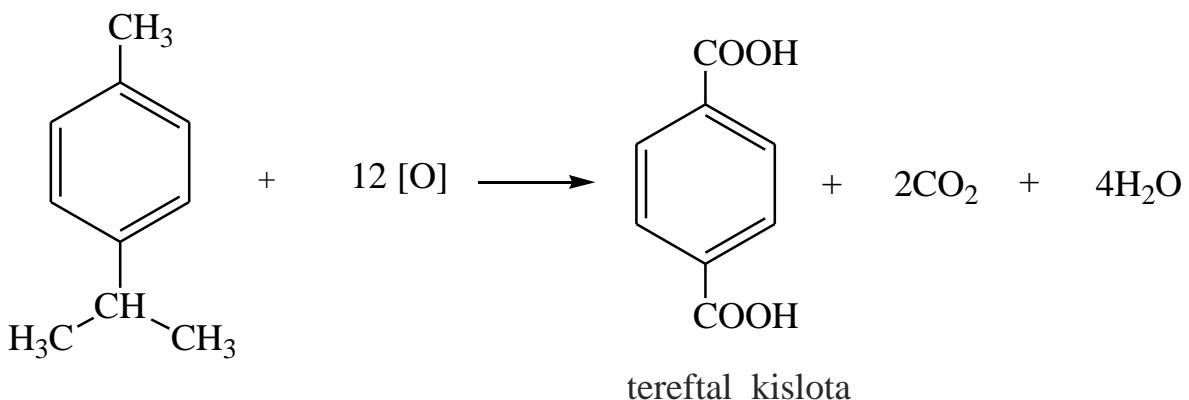
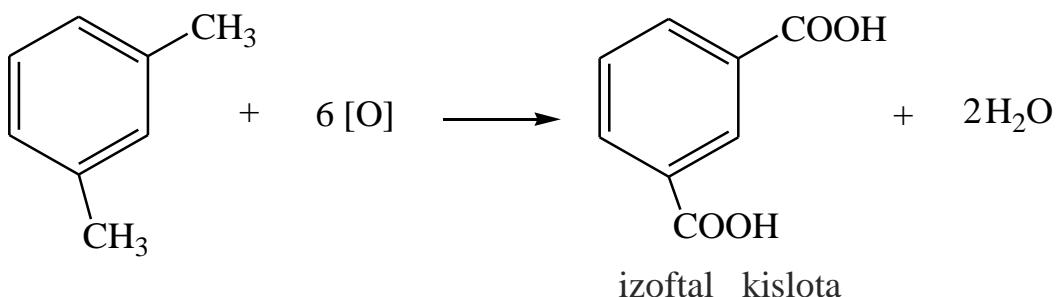
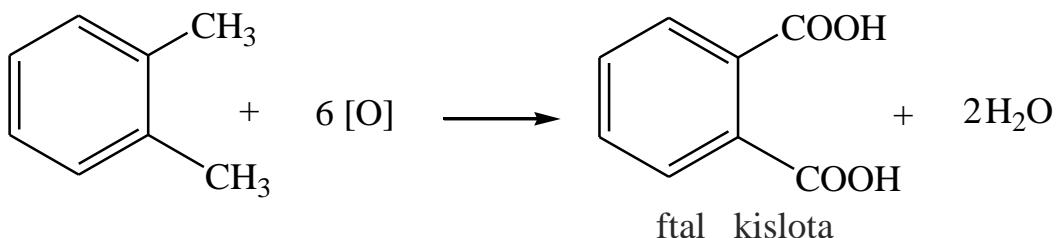
Benzol gomologlarining oksidlanishi. Benzol gomologlari benzolga nisbatan ancha oson oksidlanadi. Alkilbenzollar oksidlanganda oksidlovchining ta'siri aromatik yadroga emas, balki yon zanjirning yadro bilan qo'shni bo'lgan C—H bog'lariga qaratiladi. Shuning uchun ham benzol gomologlarining yon zanjiri qancha murakkab bo'lmasin, kuchli oksidlovchilar ta'sirida bu zanjirning yadroga eng yaqin uglerod atomidan boshqa barcha uglerod - uglerod va uglerod - vodorod bog'lari parchalanadi. Aromatik halqa bilan bog'langan uglerod atomi oksidlanib, karboksil gruppaga aylanadi. Shu sababli toluol, etilbenzol, n-propilbenzol, izopropilbenzol (kumol) va boshqa monoalkilbenzollar kaliy permanganatning suvdagi eritmasi bilan 100°C da qizdirilganda 60-80% unum bilan benzoy kislotaga aylanadi.

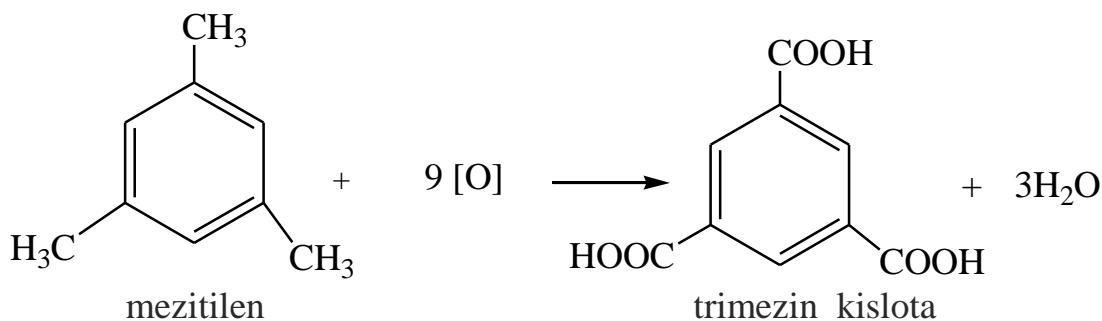
Probirkaga 3 - 4 ml toluol quying, unga kaliy permanganatning 1% li eritmasidan 2 - 3 ml hamda sulfat kislotaning 10% li eritmasidan bir necha tomchi

qo'shing. Aralashmani qaynab turgan suv hammomida vaqt - vaqt bilan chayqatib turib qizdiring. Bunda suyuqlikning pushti rangi yo'qoladi. So'ngra suyuqlikni muz yoki qor bilan sovitir. Toluol yon zanjirining oksidlanishidan hosil bo'lgan benzoy kislota bir ozdan so'ng cho'kmaga tushadi. Benzoy kislotani issiq suvda qayta kristallash yo'li bilan tozalash mumkin, u 121°C da suyuqlanadi.



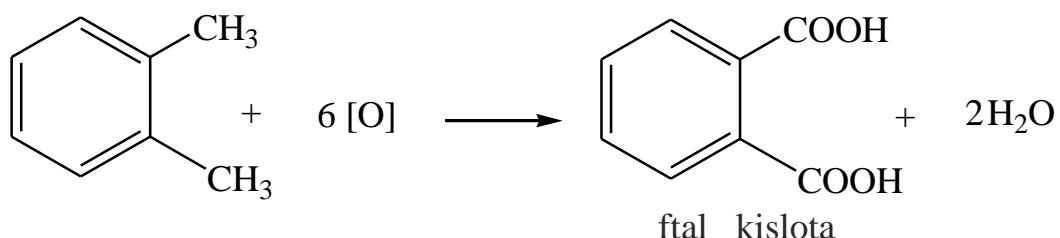
.фығDialkilbenzollar kaliy permanganatning suvdagi eritmasi bilan 100°C da qizdirilganda oksidlanib, tegishli ftal kislotalarga aylanadi. Mezitilenden esa trimezin kislota hosil bo'ladi.





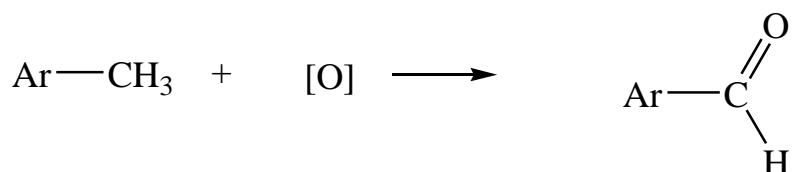
Bu reaksiyalar natijasida hosil bo'lgan aromatik kislotalarning asosligiga qarab, oksidlangan benzol gomologlari tuzilishi haqida xulosa chiqarish mumkin.

250 ml li yumaloq tubli kolbaga 3 g kaliy permanganat, 1 g soda, 75 ml suv va 1 g oksilol soling. Kolbaga bir necha dona qaynatgich tashlang va unga teskari sovitgich o'rnatib, so'ngra 2 soat qaynating. Ortiqcha miqdor kaliy permanganatni parchalash uchun tomchilatib spirt qo'shing va yana 15—20 minut qizdiring. Qaynoq eritmani Byuxner voronkasida filtrlang (filtrda marganets (IV)-oksid cho'kmasi qoladi). Filtratga sulfat kislotaning 10% li eritmasidan 35-40 ml qo'shing. Aralashma sovigach, cho'kmaga tushgan ftal kislotani vakuum ostida filtrlang va suvda qayta kristallartiring. Uning suyuqlanish temperaturasi 191° C.



Yuqoridagi metodikaga asosan toluoldan benzoy kislota, n-ksiloldan esa tereftal kislota sintez qilish mumkin. Tereftal kislotaning suyuqlanish temperaturasi 300° C.

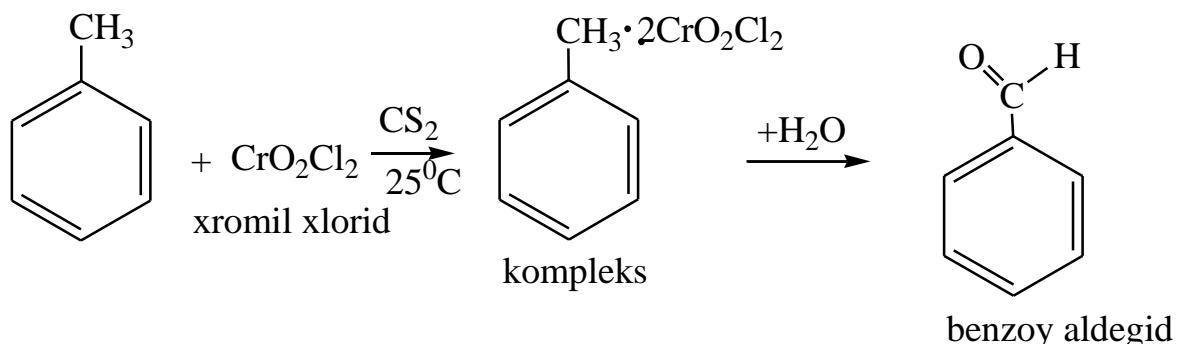
Benzol gomologlarini oksidlاب ularning aldegid va ketonlarini hosil qilish mumkin. Bunda yon zanjirlar sifatida bir yoki bir necha metil gruppalari bo'lgan benzol gomologlaridan (metilbenzollardan) aldegidlar, aromatik yadro bilan bog'langan metilen yoki metin gruppasi bog'laridan esa ketonlar hosil bo'ladi:



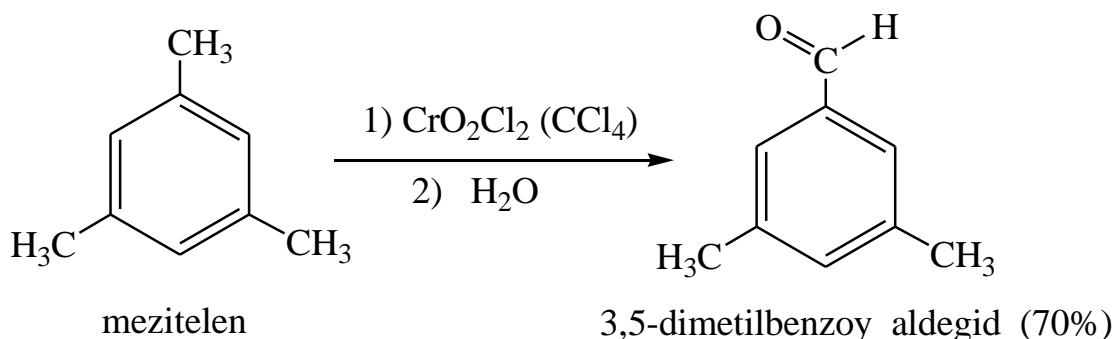


Metilbenzollarni tegishli benzaldegidlargacha oksidlash uchun oksidlovchi sifatida ko'pincha xrom va sirka angidridlar aralashmasi yoki xromil xlorid ishlataladi.

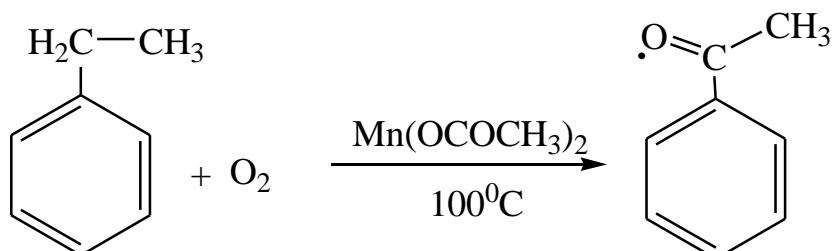
Xromil xlorid bilan oksidlash (etar reaksiyasi) xona temperaturasida inert erituvchilar (uglerod (IV)-xlorid va uglerod sulfid) muhitida olib boriladi.



Etar reaksiyasi yordamida di- va trimetilbenzollardagi metil gruppalaridan faqat bittasini aldegid gruppaga aylantirish mumkin:



Alkilbenzollarning metilen yoki metin gruppalarini kislorod bilan oksidlab ketonlar olish usuli sanoatda va laboratoriyyada keng qo'llaniladi. Masalan, sanoatda etilbenzolni marganets atsetat ishtirokida kislorod bilan oksidlab atsetofenon olinadi:



Sanoatda kumolni kislorod bilan oksidlab aseton va fenol olinadi. Reaksiya quyidagicha boradi:

Masala va mashqlar

1.Yadrosida yon zanjirlar sifatida uchta har xil radikal bor aromatik uglevodorodning nechta izomeri bor? Bu izomerlarning tuzilish formulalarini yozing.

2.Moddalarning quyidagi aralashmalariga natriy metali ta'sir ettirilganda qanday aromatik uglevodorodlar hosil bo'ladi?

- a) brombenzol + butilbromid; b) yodbenzol + izoamilbromid;
- b) o-bromtoluol + metilbromid; g) brombenzol + benzilbromid;
- s) 5-brom-1,2,4-trimetil benzol+ metil yodid;
- d) 2-yod-1-metil-4-izo-propilbenzol + propil bromid;
- e) p- (uchlamchi-butil) brombenzol + izobutilxlorid.

3.Galogenli hosilalar aralashmasi bilan natriy metali orasida boradigan reaksiyadan (Vyurs–Fittig reaksiyasidan) foydalanib, quyidagi aromatik uglevodorodlarni hosil qiling: a) propilbenzol, b) ikkilamchi butilbenzol, v) m-ksilol, g) 1,4-dietilbenzol, d) 1,3-dipropilbenzol.

Reaksiya tenglamalarini yozing.

4. Quyidagi aromatik uglevodorodlarni kaliy permanganat eritmasi bilan oksidlash reaksiyasi tenglamalarini yozing:

5. a) 1-metil-2-etylbenzol; b) 1,4-dipropilbenzol; v) 2-xlortoluol--4-sulfokislota; g) 5-xlor-1,2,4-trimetilbenzol; d) geksametilben-zol; e) 1,2,4,5-tetrametilbenzol. Atsetilen yuqori temperaturada katalitik polimerlanib, benzol hosil qiladi. Bunday sharoitda metilatsetilen va dimetilanetenning polimerlanishidan qanday aromatik uglevodorodlar hosil bo'ladi? Reaksiya tenglamalarini yozing.

6. Quyidagi aromatik uglevodorodlar: a) toluol, b) etilbenzol, v) propilbenzol; g) 1-metil-4-izopropilbenzol. d) stirol, e) allilbenzol; j) fenil atsetilen katalitik gidrogenlaganda qanday birikmalar hosil bo'ladi?

OKSIDLANISH REAKSIYALARI MAVZUSI BO'YICHA SINTEZLAR: BENZOY KISLOTA SINTEZI (TOLUOLDAN OLİSH)

Reaktivlar. 1,2 ml toluol, 3,4 g kaliy permanganat, xlorid kislota.

Ikki shoxli froshtoss orqali qaytarma sovitgich bilan jihozlangan, 150 ml sig'imli tubi yumaloq kolbaga 1,2 ml toluol va 75 ml suv quyib, qaynab turgan suv hammomida qizdiriladi. Reaksiyon aralashmani chayqatib turib, unga bir soat davomida oz-ozdan 3,4 g kaliy permanganat solinadi. Aralashmani tez-tez chayqatib turib, qizdirish yana 4 soat davom ettiriladi, bunda eritma rangsizlanadi. Agar reaksiyon aralashmaning rangi o'zgarmasa unga bir necha tomchi etil spirt qo'yib rangsizlantiriladi. Reaksiyon aralashma sovitiladi, cho'kmaga tushgan marganets (VI)- oksid filtrlanadi va ikki marta 10-15 ml qaynoq suv bilan yuviladi. Filtratlarni qo'shib suv hammonida 10-15 ml hajmga kelguncha bug'lantiriladi, cho'kmaga tushgan marganets (VI)- oksidni yana filtrlab, ozroq qaynoq suv bilan (taxminan 10 ml) yuviladi. Filtratlarni va yuvilgan suvni qo'shib chinni kosachada 7-10 ml qolguncha bug'latiladi. Filtratga suyultirilgan xlorid kislota (1:1) tomizilib, benzoy kislota cho'kmaga tushiriladi. Benzoy kislota filtrlab olinib, yuz miqdordagi muzli suv bilan yuviladi va havoda quritiladi. Benzoy kislota miqdori 1 g atrofida.

Benzoy kislota – plastinkasimon rangsiz kristall modda, sovuq suvda yomon eriydi, qaynoq suvda yaxshi eriydi (1 l suvda 18°S da 2,7 g, 100°S da 59 g). Xloroform, atseton, benzol va metil spirtlarda yaxshi eriydi. Molekulyar massasi 122,12; suyuqlanish temperaturasi 122°C , qaynash temperaturasi 249° S ; $d \frac{1}{4} 1,2659$.

S i f a t r e a k t s i y a s i. 1 ml benzoy kislotaning suvdagi eritmasiga tomchilatib 0,3 protsentli vodorod peroksid hamda 1-3 protsentli temir (III) – xlorid eritmasidan qo'shiladi. Probirka qaynab turgan suvga tushirilganda qizil-binafsha rang hosil bo'ladi (benzoy kislota okidlanganda temir (III) xlorid bilan rang beruvchi salitsil kislota hosil bo'ladi).

AROMATIK BIRIKMALARDAGI ELEKTROFIL ALMASHINISH REAKSIYALARI

NITROBENZOL SINTEZI;

Reaktivlar. 9 ml benzol , 10 ml nitrat kislota (d -1,84) ,natriy hidroksid , kaltsiy xlorid .

Ish mo'rili shkafda bajariladi ! Havo sovitgich (40 -50 sm uzunlikdagi) ulangan 100 ml sig'imli tubi yumaloq kolbaga 12,5 ml kontsentrlangan nitrat kislota qo'shiladi. Xona temperaturasigacha sovitilgan aralashmaga chayqatib turgan holda oz –ozdan 9 ml benzol quyiladi .(bunda kolbadagi suyuqlik emulsiyaga aylanadi). Nitrolash davomida reaksiyon aralashmaning temperaturasi 50°C dan ko'tarilmasligi va 25° C dan pasaymasligi kerak. Buning uchun reaksiyon aralashmaga benzol qo'shib tezligini boshqarib va kolba suv hammomida sovitib turiladi. Ko'rsatilgan miqdordagi benzol quyib bo'lingandan so'ng suv hammomining temperaturasi 60°C ga ko'tarilib (termometr hammomga tushiriladi) aralashma 45 daqiqa davomida qizdiriladi .

So'ngra reaksiyon aralashma sovuq suvda sovitilib , ajratgich voronkaga quyiladi va kislotali pastki nitrobenzol qavatidan ajratib olinadi . Nitrobenzol suv , natriy gidroksidning suyultirilgan eritmasi va yana suv bilan yuviladi . Yuvilgan nitrobenzol 50 ml sig'imli konussimon kolbaga quyiladi , qizdirilgan kalsiy xlorid solib kichikroq havo sovitgich o'rnatilgan probka bilan berkitiladi va suyuqlik tiniq holga kelguncha suv hammomida qizdiriladi .Agar kolba tubida kalsiy xlorid eritmasining suvli qavati hosil bo'lsa, Nitrobenzol ehtiyyotlik bilan boshqa quruq kolbaga quyilib , qaytadan unga qizdirilgan kalsiy xlorid qo'shiladi va yuqorida ko'rsatilgan usul bo'yicha quritiladi . quritilgan nitrobenzol Vyurs kolbasiga quyilib , havo sovitgich orqali haydaladi va 207 – 211 C da haydaladigan fraksiya yig'iladi .Nitrobenzol miqdori 11 g . Nitrobenzolni quriguncha haydash xavfli , chunki u dinitrobenzol bilan aralashgan bo'lsa portlashi mumkin .

Nitrobenzol - achchiq bodom hidli , och sariq rangli moysimon suyuqlik , spirtda , benzolda , efirda eriydi , suvda deyarli erimaydi . Molerulyar massasi 123,11; qaynash temperaturasi 210,9 C; d_4 1,205; n_d 1,5525.

Nitrobenzol markaziy nerv sistemasini zaharlaydi , modda almashinuvini buzadi , buning natijasida jigar kasallanadi . Nitrobenzol bug'i bilan uzoq vaqt nafas olinsa bosh og'riydi , teriga tegsa kuydiradi . Terining nitrobenzol tekkan joyini spirt bilan artib , so'ngra sovun bilan yuvish kerak .

PIKRIN KISLOTA SINTEZI

Reaktivlar. 2,9g fenol , 20ml sulfat kislota ($d=1,84$), 12,5ml nitrat kislota ($d=1,5$), etil spirt

Ish mo'rili shkafda bajariladi!

200 ml sig'imli konussimon kolbaga 5,9g fenol bilan 11ml konsentrangan sulfat kislota aralashtirilib, qaynab turgan suv hammomida bir soat davomida qizdiriladi bunda 2,4-fenoldisulfo kislota hosil bo'ladi. Bu eritma tuz qo'shilgan muzda 0°C gacha sovitiladi, unga chayqatib turib 12,5ml konsentrangan nitrat kislota va 9ml konsentrangan sulfat kislotadan iborat aralashmadan oz-ozdan qo'shiladi. Reaksiyon aralashma xona temperaturasida bir kecha qoldiriladi, so'ngra suv hammomida 30°Cda bir soat qizdiriladi. Reaksiyani oxirida yetkazish uchun aralashma 2 soat qaynab turgan suv hammomida qizdiriladi. So'ngra unga ehtiyyotlik bilan 65ml suv qo'shib , muzli suv hammomida sovitiladi. Hosil bo'lgan kritallar filtrlanadi, sovuq suv bilan filtrda yaxshilab yuviladi va suyultirilgan spirtda (1 hajm spirt va 2hajm suv)qayta kristallantiriladi. Pikrin kislota miqdori 13g.

Pikrin kislota (2, 4, 6-trinitrofenol)-och sariq rangli kristall modda, sovuq suvda yomon, qaynoq suvda, spirtda, efirda yaxshi eriydi. Molekulyar massasi 229,11; suyuqlanish temperaturasi 121,8° C; 300°C dan yuqori temperaturada portlaydi. Ayniqsa, metall pikratlari oson portlashlari mumkin $d^{20}_4=1,763$

Sifat reaksiyasi. *Pikrin kislotaning ko'p yadroli aromatik uglevodorodlar bilan rangli molekulyar birikmalar hosil qilishi . 0,3g naftalin 10ml qaynoq spirtda*

eritiladi va unga 0,6g pikrin kislotaning 10ml spirtdagi eritmasi qo'shiladi. Bunda 150°C da suyuqlanadigan naftalin pikrati sariq ignasimon kristallar holida cho'kmaga tushadi.

BENZOL QATORINING GALOGENLI HOSILALARIGA XOS REAKSIYALAR: SULFOLASH, SULFANIL KISLOTA SINTEZI

Reaktnvlar. 9,1 ml anilin, 16,5 ml sulfat kislota ($d=1,84$), aktiv-lantirilgan ko'mir.

Ish mo'rili shkafda bajariladi! 100 ml sig'imli, qaytarma sovitgich ullngan kolbaga 9,1 ml anilin solib, unga aralashtirib turgan holda asta-sekin 16,5 ml kontsentrlangan sulfat kislota qo'shiladi. Aralashma moy hammomida 180 - 190 °C da (termometr moyga tushirilgan holda) qizdiriladi. Taxminan 3-4 soatdan so'ng namuna olinadi. Reaksiyon aralashmadan bir tomchi namuna olib, probirkadagi sovuq suvga tomiziladi va unga o'yuvchi natriyning suyuq eritmasi qo'shiladn. Agar reaksiyaga kirishmay qolgan anilin suv yuziga ajralib chiqmasa, reaksiya nihoyasiga yetgan deb hisoblash mumknn. Sovitilgan reaksiyon aralashma stakandagi ozroq sovuq suv ustiga quyiladi. Sulfanil kislota kristallari filtrlab olinadn va filtrda sovuq suv bilan yuviladi. Sulfanil kislota qaynoq suvdan qayta kristallantiriladi, bunda kerak bulsa aktivlangan ko'mir qo'shiladi. Hosil bo'lgan sulfanil kislotaning yaltiroq plastinkasimon kristallari Byuxner voronkasida filtrlanadi, ozroq, sovuq suv bilan yuviladi va filtr qog'ozi orasida quritiladi. havoda quritilganda kristallizatsiya suv yo'qoladi. Sulfanil kislotaning miqdori 10 g.

Sulfanil kislota (p- aminobenzolsulfokislota) rangsiz kristall modda. Molekulyar massasi 173,18; parchalanish temperaturasi 280 - 300°C. Suvli eritmasidan 40°C dan yuqori temperaturada suvsiz sulfanil kislota, 21- 40°C da monogidrat, 0 - 21°C da esa ikki molekula suvi bor digidrat sulfanil kislota ajralib chiqadi.

Sifat reaksiyasi. Sulfogruppaning gidrolitik parchalanishi. Sulfanil kislotaning suvdagi qaynoq eritmasiga bromli suv qo'shilganda tribromannlin mayda kristallar holida cho'kmaga tushadi.

BENZOL QATORINING NITROHOSILALARI VA SULFOKISLOTALARIGA XOS REAKSIYALAR: FENOLLARGA XOS REAKSIYALAR

Molekulasida aromatik yadroning uglerod atomi bilan bevosita bog'langan hidroksil gruppasi bo'lган organik birikmalar fenollar deyiladi. Fenollarning umumiy formulasi $\text{Ar}-\text{OH}$ bilan ifodalananadi.

Molekulasidagi gidroksil gruppalar soniga qarab fenollar bir-, ikki- va ko'p atomlilarga bo'linadi:

Aromatik uglevodorodlarning yon zanjirlaridagi uglerod atomlari bilan bog'langan gidroksil gruppalarini saqlagan organik moddalarga aromatik spirtlar deyiladi:

Aromatik spirtlar o'z xossasiga ko'ra fenollardan farq qiladi. Ular olinish usullari va xossalari bilan to'yingan alifatnk spirtlarga juda yaqin turadi.

Fenollarda kislota xossalari spirtlardagiga nisbatan kuchliroq namoyon bo'ladi.

Spirtlardan farqli o'laroq fenollarda gidroksil kislorodining umumlashmagan elektronlar jufti yadroga tortiladi, boshqacha aytganda, yadroning π -elektronlari bilan o'zaro ta'sirlashadi (p , π -oralatma bog'lanish)

Buning natijasida kislorod atomining elektron zichligi qisman kislorod - uglerod bog'iga tomon siljib, yadroning orto- va para - holatlarida elektron zichligini oshiradi. Kislorod - vodorod bog'inining elektron jufti esa kislorod atomiga kuchliroq tortilib, vodorod agomida musbat zaryadni ko'proq vujudga keltiradi. Natijada vodorod atomi proton holida oson ajralib chiqish xususiyatiga ega bo'lib oladi.

Gidroksil gruppera kuchli orto - para -orientantdir. Fenollar uchun yadroda elektrofil o'rinni olish reaksiyalari benzoldagiga nisbatan ancha oson va qulay sharoitlarda boradi. Fenolga xlor ta'sir ettirilganda o- va n - xlorfenollar hosil bo'ladi. Fenolning nitrolanishi va sulfolanishi xona temperurasida amalga oshadi:

Aromatik yadro bilan bog'langan gidroksil gruppera oksidlovchilar ta'siriga nisbatan chidamsiz. O'z navbatida gidroksil gruppera ta'si-rida benzol halqasi ham benzolning o'ziga nisbatan ancha oson oksid-lanadigan bo'lib qoladi. Fenol temir katalizator ishtirokida vodorod peroksid bilan oksidlanganda pirokatexin, xromli aralashma bilan oksidlaganda esa n-benzoxinon hosil bo'ladi.

Ko'p atomli fenollar yanada oson oksidlanadi. Ular kuchli qaytaruvchilar bo'lib, ishqoriy eritmada kumush va misni tuzlaridan oson qaytaradi.

Laboratoriya ishlari

Asbob va idishlar: 100 ml li konussimon kolba, 50 va 100 ml li kimyoviy stakanlar, Kipp apparati, suv hammomi, termometr, buyum shishasi, gaz chiqarish nay o'rnatilgan probka bilan berkitiladigan probirka, probirkalar va probirka tutqich, gaz gorelkasi, filtr qog'oz ko'k lakkus qog'oz.

Reaktivlar: kristall holidagi fenol, rezorsin va gidroxinon, fenolnitsg 1% li va 10% li eritmalar, pirokatexin, rezorsin va gidroxinonning 1% li eritmalar, o'yuvchi natriyning 2 n, 1 n va 40 % li eritmalar, temir (III)-xloridning 3 % li eritmasi, konsentrangan sulfat, nitrat va xlorid kislotalar, formalin (40 % li), ammiakning 25 % li eritmasi, natriy nitritning 10 % li eritmasi, kumush nitratnitsg 0,2 n eritmasi,

natriy karbonatning 2 n eritmasi, kaliy permangatning 1% li eritmasi, bromli suv, benzoil xlorid.

Fenollarning suvda eruvchanligi. Eng oddiy fenol C_6H_5OH $41^{\circ}C$ da suyuqlanadigan, o'ziga xos hidli, rangsiz kristall modda. Fenol juda gigroskopik va oson oksidlanadigan bo'lgani uchun uning kristallari havoda turganida qizil rangli, suyuq (oz miqdordagi suv ta'sirida yoyilib ketuvchi) holatga o'tadi. Odatdagi temperaturada 100 ml suvda 6 g fenol eriydi. 68° dan yuqori temperaturada fenol suv bilan har qanday nisbatda aralashadi. Barcha fenollar etil spirtda va dietil efirda yaxshi eriydi.

Pirogallol, ayniqsa, rezorsin suvda fenolga nisbatan yaxshi, gidroxinon esa birmuncha yomon eriydi.

Probirkaga 0,5 g chamasi fenol solib, unga 3 ml suv qo'shing va chayqating. Loyqa suyuqlik (fenolning emulsiyasi) hosil bo'ladi. Suyuqlik tindirilgandan keyin emulsiya asta-sekin ikki qatlamga (yuqorigi qatlam — fenolning suvdagi eritmasi, pastki qatlam — suvning fenoldagi eritmasi) bo'linadi. Probirkadagi aralashma ehtiyyotlik bilan qaynagunicha qizdirilganda bir jinsli eritma hosil bo'ladi. Sovitilgan suyuqlik yana loyqalanadi.

Hosil qilingan eritmada ko'k lakmus qog'oz ustiga bir tomchi tomizib, eritmaning muhitini aniqlang. Fenolning o'ziga xos hidiga e'tibor bering.

Fenol o'rniqa pirokatexin, rezorsin va gidroxinon olib shu tajribani takrorlang.

Fenollarning suvdagi eritmalaridan navbatdagi tajribalar uchun foydalaning.

Fenolyatlarning hosil qilinishi va parchalanishi. Bundan oldingi tajribadan qolgan fenolning suvdagi eritmasini kuchli chayqating va hosil bo'lgan loyqa emulsiyadan boshqa probirkaga taxminan 0,5 ml olib, unga o'yuvchi natriyning 2 n eritmasidan bir necha tomchi tomizing. Darhol natriy fenolyatning tiniq eritmasi hosil bo'ladi. Bu eritmani ikkita probirkaga bo'lib quying. Birinchi probirkadagi eritmaga xlorid kislotaning 2 n eritmasidan bir necha tomchi qo'shing. Suyuqlik darhol loyqalanadi. CHunki kuchli xlorid kislota fenolyatdan fenolni siqib chiqaradi:

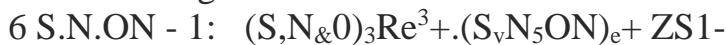


Ikkinchi probirkadagi eritmaga esa Kipp apparatidan karbonat angidrid yuboring. Bir ozdan so'ng erkin fenol ajralib chiqishi natijasida eritma loyqalanadi.

Bundan oldingi tajribadan qolgan pirokatexin, rezortsin va gidroxinonning suvli eritmalarini bilan ham shu tajribani qilib ko'rish mumkin. Ular ham fenolyatlar hosil qiladi.

Fenollarga xos sifat reaksiyalar. 1. **Temir (III)-xlorid bilan reaksiyasi.** Ko'p fenollar va enollar suytirilgan suvli, suv-spiritli va xloroformli eritmalarida temir (SH)-xlorid bilan o'ziga xos rangli reaksiyalar beradi.

a) Probirkaga fenolning 2-3 ta kristallchasidan olib, uni 2-3 ml suvda eriting va temir (III)-xloridning 3% li eritmasidan 1-2 tomchi qo'shing. Binafsha rang hosil bo'ladi:



-NS1

b) Uchta probirkada pirokatexin, rezorsin va gidroxinonning suyultirilgan eritmalaridan 2-3 ml dan tayyorlang va ularga temir (III)-xloridning 3% li eritmasidan 1-2 tomchi qo'shing. Pirokatexin yashil, rezorsin binafsha, gidroxinon sariq rang hosil qiladi.

Gidroxinon bilan quyidagi reaksiyani ham qilib ko'rish mumkin. Probirkada gidroxinonning suvdagi kontsentrlangan eritmasini tayyorlang, uni qizdiring va qaynoq eritmaga ReCl_3 ning 3% li eritmasidan 2-3 tomchi tomizing. Aralashma qizil rangga bo'yaladi. Bir ozdan keyin sovitilgan eritmadan xingidronning ignasimon kristallari cho'kmaga tushadi.

2. Nitrit kislota bilan reaksiyasi. Gidroksil gruppasiga nisbatan para - holati almashinmagan ko'p fenollar nitrit kislota ta'sirida nitrozofenollarga aylanadi. Nitrozofenollar kontsentrlangan sulfat kislota ishtirokida ortiqcha fenol bilan reaksiyaga kirishib, o'yuvchi natriyda eriydigan och yashil yoki ko'k rangli maxsulotlar hosil qiladi.

Probirkaga 0,5 ml kons. sulfat kislotadan quyib, unga fenolning 10% li eritmasidan 2-3 tomchi va natriy nitritning 10% li eritmasidan bir tomchi qo'shing. Chayqatilganda aralashma binafsha – ko'k rangga bo'yaladi. Rangli aralashmani 5 ml suvi bor probirkaga ag'daring. Och qizil rangli eritma hosil bo'ladi. Shu eritmadan 1 ml olib, unga ishqoriy muhit hosil bo'lguncha o'yuvchi natriyning 1 n eritmasidan qushilganda och qizil rang yashil va ko'kish rangga o'tadi. Bu eritmaga kislotali muhit hosil bo'lguncha biror kislota (masalan, 2 n xlorid kislota) qo'shilsa, yana dastlabki och qizil rang hosil bo'ladi.

3. Kumush nitrat bilan reaksiyasi. Fenollar kumush nitratgabo'lган munosabati bilan bir-biridan keskin farq qiladi. Bundafenollar oksidlanib, kumush nitratni qaytaradi.

Oq qog'oz ustiga qo'yilgan buyum shishasi yuzasiga pirokatexin, rezortsin, gidroxinon va pirogallolning 1 % li eritmalaridan bir tomchidan alohida-alohida tomizing. Har qaysi tomchi ustiga kumush nitratning 0,2 n eritmasidan bir tomchidan qo'shing va turli fenollar ta'sirida kumushning qaytarilish tezligiga e'tibor bering. Pirogallol kumushni juda tez, so'ngra gidroxinon va pirokatexinni sekin qaytaradi. Rezortsin esa eng kuchsiz va sekin qaytaradi. Pirogallol eritmasi jigar rangga bo'yaladi, hatto eritma yuzasida kumush metalining pardasi ajralib chiqadi. Rezorsin eritmasi bir oz qoramtilr bo'lib qoladi, xolos.

4. O'yuvchi natriy bilan reaksiyasi. Barcha fenollar havo kislorodi ta'sirida oksidlanib, har xil rangli mahsulotlarning murakkab aralashmasini hosil qiladi. Ishqor ishtirokida fenollarning oksidlanish reaksiyalari tezlashadi. Oksidlanish reaksiyasining tezligi turli fenollarda turlicha bo'ladi. Shundan foydalanib, ayrim fenollarni bir-biridan farq qilish mumkin.

Bir parcha filtr qog'oz ustiga pirokatexin, rezortsin, gidroxinon va pirogallolning 1% li eritmalaridan bir tomchidan alohida-alohida tomizing. Hosil bo'lgan dog'larning markaziga bir tomchidan o'yuvchi natriyning 2 n eritmasidan tomizib chiqing. Pirokatexindan darhol yashil dog', pirogalloldan esa xuddi shunday tezlikda

to'q-jigar rang dog' hosil bo'ladi. Gidroxinondan sariq dog', rezortsindan esa birmuncha vaqtadan keyin kuchsiz namoyon bo'lgan jigar rang halqa hosil bo'ladi.

Fenollarning oksidlanishi. Probirkaga fenolning suvli eritmasidan 1 ml olib, unga natriy karbonatning 2 n eritmasidan 1 ml qo'shing. Aralashmani chayqatib turgan holda kaliy permanganatning suyultirilgan 1 % li eritmasidan tomchilab qo'shing. Eritma rangsizlanib, marganets (1U)-oksid ajralib chiqadi.

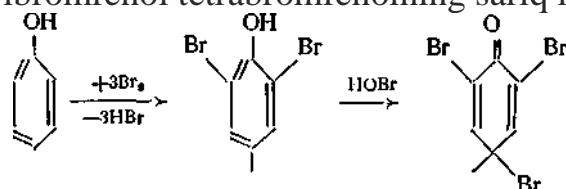
Fenolning oksidlanishi birdaniga bir necha yunalishda borib, moddalarning murakkab aralashmasi hosil bo'ladi.

Fenolning sulfolanishi. Probirkaga 1 g chamasi fenol solib, unga 1,5 ml kons. sulfat kislota qo'shing. Chayqatilganda fenol eriydi. Shu eritmada bir necha tomchi olib, 1 ml suvi bor ikkinchi probirkaga tomizilganda fenol loyqa suyuqlik holida ajraladi.

Birinchi probirkadagi reaksiyon aralashma qaynab turgan suv hammomida 3-5 minut davomida qizdiriladi. So'ngra aralashma so-vitilib, ichida 5-6 ml suvi bor boshqa probirkaga solinadi. Hidsiz bir jinsli eritma hosil bo'ladi. Xona temperaturasida, asosan, o-fenolsulfokislota, 100° C da esa l-fenolsulfokislota hosil bo'ladi. o- va n-fenolsulfokislotalar fenolning o'ziga nisbatan suvda yaxshi eriydi.

Fenolning brom bilan reaksiysi. Fenol bromli suv ta'sirida oson bromlanib, tribromfenolning suvda juda yomon eriydigan oq cho'kmasisini hosil qiladi. Ortiqcha bromli suv tribromfenolni oksidlab, sariq rangli, xinoid tuzilishli tetrabromfenolga aylantiradi.

Probirkaga fenolning suvdagi eritmasidan 2—3 ml quying va unga tomchilab 3—4 ml bromli suv qo'shing. Bromli suv rangsizlanadi va suyuqlik loyqalanib, tribromfenolning oq cho'kmasi hosil bo'ladi. Ortiqcha bromli suv qo'shilganda tribromfenol tetrabromfenolning sariq kristallariga aylanadi:



o-va p-nitrofenollarning olinishi. (*Tajriba mo'rili shkafda o'tkaziladi*) Probirkaga 2 g fenol soling va unga bir jinsli moy-simon suyuqlik hosil bo'lguncha tomchilatib suv qo'shing. Boshqa probirkada 6 ml konts. nitrat kislota bilan 6 ml suvni sovitib turgan holda aralashtiring. Tayyorlangan kislota eritmasini fenol eritmasiga kuchli chayqatib va doimo sovitib turgan holda tomchilab qo'shing. Reaksiya juda shiddatli boradi. So'ngra reaksiyon aralashmani 35—40 ml suvi bor stakanga quying va biroz qoldiring. Hosil bo'lgan qoramtir, og'ir moysimon suyuqlikni suv bilan ikki marta yuving. Reaksiya mahsulotini gaz o'tkazish nayi o'rnatilgan probka bilan berkitiladigan katta probirkaga soling va unga 3—4 ml suv qo'shing, probirkani shtativga qiya holda mahkamlab, gaz o'tkazish nayining ikkinchi uchini yig'gich-probirkaga tushiring. Aralashmani asta-sekin qizdirib haaydang.

Yig'gich-probirkada to'plangan kondensat sovitilgandan keyin un-dan o-nitrofenolning ochiq-sariq, rangli achchik bodom hidli igna-simon kristallari ajraladi. p-Nitrofenol va reaksiyaning boshqa mahsulotlari suv bug'i bilan haydalmasdan probirkada qoladi.

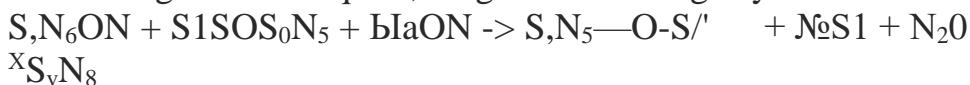
Fenolning nitrolanishi hatto, suyultirilgan nitrat kislota ta'sirida ham shiddatli boradi. Avval, 2- va 4-nitrofenollar ara-lashmasi hosil bo'ladi. Ular ortiqcha nitrat kislota ta'sirida 2,4-dinitrofenol va 2,4,6-trinitrofenol (pikrin kislota) ga aylanadi. Nitrolash bilan bir vaqtida, fenolning murakkab kondensatlanish reaksiyalari ham boradi. SHuning uchun ham nitrolanish mahsulotlari bilan bir qatorda, koramtilrangli smolalanish mahsulotlari hosil bo'ladi.

Fenol-formaldegid smolaning olinishi. Uchta probirkaga 2—2,5 g dan fenol solib, unga 6—7 ml dan formalin qo'shing. Birinchi probirkadagi aralashmaga katalizator sifatida ammiakning 25% li eritmasidan 1—3 ml, ikkinchisiga 10—12 tomchi konts. xlorid kislota ($y = 1,19 \text{ g/sm}^3$), uchinchisiga esa o'yuvchi natriyning 40% li eritmasidan 10—12 tomchi qo'shing. Probirkalarni qaynab turgan suv hammomida chayqatib turgan holda 20 minut qizdiring. Aralashmalar asta-sekin bir jinsli massaga aylanadi. Bir ozdan so'ng bu massa ikki qatlama (pastki — smola qatlami, yuqorigi — suvli qatlama) bo'linadi. Probirkalar sovigandan so'ng suvli qatlama to'kib tashlanadi.

Hosil bo'lgan smolaning tarkibi reaksiya muhitiga va kataliza-torga bog'liq.

ya-Nitrozofenolning olinishi. Stakanda 2,5 ml konts. sulfat kislota bilan 38 g muzni aralashtiring. Boshqa stakanda 2,5 g fenol, 1 g KaON va 2 g IaMS ni 25 ml suvda eriting. Bu tayyorlangan erit-mani ajratgich voronkadan muz bilan sulfat kislota aralashmasiga 5 minut davomida tomchilab quying. Bunda aralashmani chayqatib tu-rish va uning temperaturasini 1—2° dan oshirmaslik kerak. So'ngra aralashmani bir soat qoldiring. Ajralgan nitrozofenolni filtr-lab oling, muzli suv bilan yuving va 50—60° S da quriting. Suvdan qayta kristall ga tushiring.

Fenolning benzoil xlorid bilan reaksiyası. 100 ml sig'imli konussimon kolbada 2,5 g fenolni 25 ml suvda eriting va unga 2,5 ml benzoil xlorid bilan o'yuvchi natriyning 40% li eritmasidan 10 ml qo'shing. Aralashmaning muhit iishqoriy bo'lishi kerak. Aks holda muhit iishqoriy bo'lguncha o'yuvchi natriy eritmasidan qo'shing. Reak-tsion aralashmani chayqatib turgan holda benzoil xloridning hidi yo'qolgunga qadar extiyotlik Bilan qizdiring. So'ngra aralashmaga 25 ml suv qo'shib, muzli suvda soviting. Moysimon suyuqlig holida ajralgan benzoy kislotaning fenil efiri qotib, rangsiz kristal-larga aylanadi:



- Quyidagi birikmalarning formulalarini yozing: a) metil-fenilkarbonol, b) fenilbenzilkarbonol, v) metil-1-nitrofenilkarbonol, g) 1-brombenzil spirt, d) ya-metoksitoluol, e) ya-nitrooksimetil-benzol, j) etilfenilbenzilkarbonol, z) 4-oksi-1-dimetiletibenzol, i) 2-fenilbutanol-2, k) 1,3-difenilpropanol-2

2. a) S_7N_8O tarkibli barcha izomer fenol 1 ar va aromatik spirt-larning formulalarini yozib, ularni trivial, ratsional va sistematik nomenklaturalarga ko'ra nomlang.

b) Benzol halqasida bitta alkil radikal bo'lgan $S_8N_{10}O$ tarkibli barcha izomer fenollarning formulalarini yozing va ularni ratsional hamda sistematik nomenklaturalarga ko'ra nomlang.

v) $S_8N_{10}O$ tarkibli beshta izomer aromatik spirlarning formulalarini yozing va ularni Amaliy hamda Jeneva nomenklaturalari bo'yicha nomlang.

3.a) toluoldan /g-nitrooksimetilbenzol oling.

b) benzoldan o-krezol va 2,6-dinitrofenol oling. Hosil qilingan birikmalarning qaysi biri kuchli kislota xossasiga ega?

v) Reagentlar sifatida o'yuvchi kaliy va sulfat kislotadan foy-dalanib, toluoldan gs-krezol oling.

4. 1Quyidagi birikmalarni kislota xossalari kuchsizlanib borishi tartibida joylashtiring:

5. Quyidagi sintezlarda hosil bo'ladigan oraliq va so'nggi mahsulotlarning tuzilish formulalarini yozing:

6. Etil spirtga quyidagi reagentlar; a) fosfor (U)-xlorid, b) sirka angidrid ta'sir ettirilganda qanday birikmalar hosil bo'ladi?

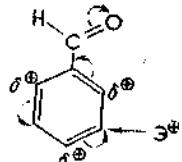
7. Qanday reaksiyalar yordamida aromatik spirlarni ularga izomer bo'lgan fenollardan farq qilish mumkin? Benzil spirt bilan o-krezolning ximiyavii xossalardagi farqlarni ko'rsating. Tegishli reaksiyalarning tenglamalarini yozing.

BENZOL QATORI ALDEGID VA KETONLARIGA XOS REAKSIYALAR:

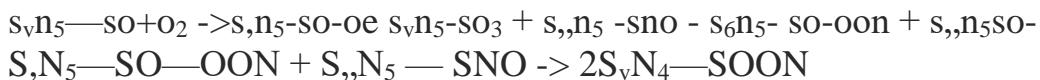
Aromatik aldegidlar olinish usullari va ximiyavii xossalari jixhatidan alifatik aldegidlarga o'xshaydi. Lekin aromatik aldegidlar alifatik qator aldegidlari uchun xos bo'lмаган ayrim reaksiyalarga ham kirishadi.

Aldegid gruppasi elektron-aktseptor o'rinosi bo'lgani uchun aromatik halqaning elektron buluti zichligini o- vaya-holatlarda kamaytiradi.

SHuning uchun ham benzoy aldegid elektrofil o'rinni olish reaksiyalariga benzolga nisbatan qiyin kirishadi. Aldegid gruppasi elektrofil reagentlarni yadroning elektron buluti zichligi nisbatan ko'proq bo'lgan j-holatga yo'naltiradi:



Aromatik aldegidlar ochiq havoda o'z-o'zidan oksidlanib (autoksidatsiya), tegishli karbon kislotalar hosil qiladi. $S,N_5 \sim SNO + U \rightarrow S_vN_5 - SNO^*$
 $S,N_6 - SNO - t - S_vN^+ SNE + S,Nz - "O - S,CH_4 SN - OM$



Ishqorning suvdagi yoki spirtdagi kontsentrlangan eritmasi ishtirokida benzaldegidning har ikki molekulasidan biri qaytarilib, benzil spirt, ikkinchisi esa oksidlanib, benzoy kislota tuzini hosil qiladi (S. Kannitsaro reaksiyasi, 1853 y.).

$$2\text{S},\text{N}_5-\text{S}^\wedge + \text{KON} \rightarrow \text{S},\text{N}_5-\text{SN}_2\text{ON} + \text{S}_v\text{N}_6-\text{S}^\wedge$$

Benzaldegidga xlor ta'sir ettirilganda benzoy kislotaning xlor-angidridi hosil bo'ladi.

Aromatik ketonlarning ayrim reaksiyalarga kirishish xususiyati alifatik ketonlarga nisbatan past. Masalan, adetofenon natriy gidrosulfit bilan reaksiyaga kirishmaydi. SHunga qaramay ular alifatik ketonlarga xos bo'lgan reaksiyalarga kirisha oladi. Masalan, aromatik ketonlar gidroksilamin, gidrazin, fenilgidrazin va semikarbazid bilan reaksiyaga kirishib oksim, gidrazon, fenilgidrazon hamda semikarbazonlar hosil qiladi.

Aromatik aldegidlarning varadikallari turlicha bo'lgan aromatik ketonlarning oksimlari ikki xil geometrik izomer (sin-va anti-) holida mavjud bo'ladi. Bu ikki izomer fizikaviy va ximiyaviy xossalari jihatidan bir-biridan farq qiladi.

Laboratoriya ishlari

Asbob va idishlar: soat oynasi, suv hammomi, 200 ml li stakanlar, termometr, gaz gorelkasi, gaz chiqarish nayi bor probirka, fyaltr kog'oz, konussimon kichik voronka, probirkalar va probirka tutqich.

Reaktivlar: benzoy aldegid, o'yuvchi natriyning 5 % li va 10 % li eritmalari, kumush nitratning 1 % li eritmasi, ammiakning 5 % li eritmasi, mis sulfatning 5 % li eritmasi, kaliy permanganatning 1 % li eritmasi, natriy bisulfitning to'yingan eritmasi, natriy atsetat, fenilgidrazin xlorgidrati, semikarbazid xlorgidrati, gidroksilamin xlorgidrati, anilin, o'yuvchi kaliyning etil spirtdagi 10 % li eritmasi, 5 % li va 10 % li xlorid kislota eritmalari, benzoy kislota, chumoli kislota, ohak suti, muzli suv, distillangan suv.

Benzoy aldegidning oksidlanishi. havo kislorodi ta'sirida oksidlanishi (autoksidatsiya). Soat oynasiga 3—4 tomchi benzoy aldegid tomizib, ochiq havoda qoldiring. Bir oz vaqt o'tgach, tomchilar o'rnida ishqor eritmasida va issiq suvda yaxshi eriydigan, sovuq suvda esa yomon eriydigan benzoy kislota kristallari hosil bo'ladi:

Kumush oksidning ammiakdagagi eritmasi ta'sirida oksidlanishi (kumush ko'zgu reaksiyasi). Probirkaga 0,5 ml benzoy aldegid va o'yuvchi natriyning 5% li eritmasidan 2—2,5 ml quyib, qattiq chayqating. Boshqa kattaroq probirkaga kumush nitratning 1% li eritmasidan 20 ml quying va unga ammiakning 5% li eritmasidan 5—6 ml qo'shing. Hosil qilingan kumush oksidning ammiakdagagi eritmasiga bиринчи probirkadagi benzoy aldegidning ishqoriy eritmasini qo'shing. Reaksion aralashmali probirkani 40—70° S da suv hammomi yoki issiq suvi bor stakan ichiga botirib qo'yib qizdiring. Bir oz vaqtdan so'ng probirka devorlarida ko'zgusimon kumush qavati hosil bo'ladi:

Mis (I)-gidroksid ta'sirida oksidlanishi (Trommer reaksiyasi).

Probirkaga o'yuvchi natriyning 10% li eritmasidan 3 ml quyib, unga mis sulfatning 5% li eritmasidan 2 ml qo'shing. Probirkada mis (II)-gidroksidning havo rang cho'kmasi hosil bo'ladi. So'ngra reaksiyon aralashmaga 1 ml benzoy aldegid qo'shib gaz gorelkasi alangasida qaynaguncha asta-sekin qizdiring. Bunda mis (1)-gidroksidning sariq chukmasi hosil bo'lib, u asta-sekin qizarib mis (1)-oksidga aylanadi. Benzoy aldegid esa oksidlanib benzoy kislota hosil qiladi:

Kaliy permanganat ta'sirida oksidlanishi. Probirkaga 2 tomchi benzoy aldegid va kaliy permanganatning 1% li eritmasidan 3 ml quying. Aralashmani suv hammomida chayqatib turgan holda aldegidning hidi yo'qolguncha qizdiring. Aralashmaning binafsha rangini (ortiqcha kaliy permanganatni) bir necha tomchi spirt qo'shish bilan yo'qoting. So'ngra issiq aralashmani burmali kichik filtr qog'oz ortsalifiltrlab, cho'kmaga tushgan marganets (1U)-oksiddan ajraring. Rangsiz filtratga kislotali muxit vujudga kelguncha sulfat kislotaning 10% li eritmasidan tomchilatib qo'shing. Bunda benzoy kislota kristallar i cho'kmaga tushadi.

Benzoy aldegidning bisulfitli hosilasining olinishi va uning parchalanishi. Probirkaga 0,5 ml benzoy aldegid va natriy bisulfitning suvdagi to'yingan eritmasidan 2—3 ml quying. Probirkaning og'zini probka bilan berkitib, aralashmani qattik, chayqating. Bunda benzoy aldegidning hidi yo'kolib, bisulfitli hosilaning kristallari cho'kmaga tushadi. So'ngra aralashmaga 8 ml suv qo'shib probirkani qaynab turgan suv hammomida qizdiring. Bunda kristallar tezda yo'k, olib, benzoy aldegidning o'ziga xos hidi seziladi va eritmada moysimon tomchilar hosil bo'ladi. Probirkaga 0,3 g felnilgrazin xlorgidrad, 0,8 g natriy atsetat va 7—3 ml suv soling. Probirkaga og'zini probka bilan berkitib, aralashmani qattiq chayqating. So'ngra hosil bo'lgan aralashmaga 0,5ml benzoy aldegid qo'shing va yana chayqating. Natijada bir necha minutdan so'ng benzoy aldegidning fenilgidrazoni kristall holida cho'kmaga tushadi.

Benzaltegid semikarbazonining olinishi. Ikkita probirkaga olib, ularga 4 ml dan suv quying. Probirkalarning birida 0,6 g semikarbazid xlorgidratini va ikkinchisida 0,8 g natriy atsetatni eriting. Hosil qilingan eritmalarini 0,5 ml benzaldegid solingen probirkaga soling. Probirkaga og'zini probka bilan berkiting va reaksiyon aralashmani qattiq chayqating. Bunda benzoy aldegidning semikarbazoni oq cho'kma holida tushadi.

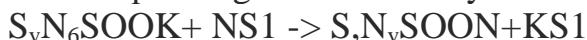
Benzaldegid oksimining olinishi. Probirkaga 0,15—0,20 g gidroksilamin xlorgidrati, o'yuvchi natriyning 10% li eritmasidan 1—1,5 ml va 2—3 ml metil spirt solib aralashtiring. Bunda gidroksilaminning spirtli zritmasi hosil bo'ladi.

Bu eritmaga 6—8 tomchi benzaldegid qo'shing va probirkaga og'zini probka bilan berkitib, aralashmani 1—2 minut qattiq chayqating. So'ngra probirkani 30—40 minut muzli suvda qoldiring va vaqt-vaqt bilan chayqatib turing. Agar benzaldegid hidi yo'qolmasa, probirkani qizdiring va 5% li xlorid kislota eritmasidan neytral muhit vujudga kelguncha tomchilab qo'shing. SHundan so'ng probirkani yana muzli suvga botirib qo'ygan holda sovuting. Cho'kmaga tushgan benzaldegid oksimining kristallarini Byuxner voronkasida filtrlab ajraring. Oksimni tozalash uchun uni spirtda qayta kristalla-shingiz mumkin.

Probirkada 0,5 ml benzaldegidni taxminan shuncha miqdordagi anilin bilan chayqatib turib aralashtiring. Bunda reaktiion aralashma qiziydi va loyqalanadi. Aralashma sovigandan so'ng unga 1,5—2 ml etil spirt qo'shing. Natijada benzalanilin cho'kmaga tushadi.

Benzaldegidning ishqor bilan o'zaro reaksiyasi (Kannitstsaro reaksiyasi). Probirkaga 1ml benzoy aldegid va yangi tayyorlangan o'yuvchi kaliyning etil spirtdagi 10% li eritmasidan 5 ml qo'yib chayqating. Bunda aralashma qizib ketadi va kaliy benzoat cho'kmaga tushadi.

CHO'kmani filtrlab ajratib oling va probirkaga soling. Unga 4—5 ml suv solib chayqatib eriting. Hosil bo'lgan eritmaga xlorid kislotaning 10% li eritmasidan bir tomchi qo'shing. Bunda benzoy kislota cho'kmaga tushadi:



Benzaldegidning olinishi. Benzaldegidni chumoli va benzoy kislotalarning kaltsiili tuzlari aralashmasini quruq haydash usuli bilan olish mumkin:

Gaz utkazish nayi bor probirkaga 2—3 g benzoy kislota, 2 ml chumoli kislota va 4—5 ml ohak suti oling. Aralashmani gaz gorelkasi alangasida qizdiring hosil bo'lgan benzaldegid haydalib yig'gich probirkaga o'tadi. Uni o'ziga xos yoqimli hididan yoki aldegid gruppaga xos sifat reaksiyalari orqali bilib olish mumkin.

Masala va mashqlar

1. Quyidagi birikmalarining struktura formulalarini yozing:
a) o-toluol aldegid; b) di-lgtolilketon; v) allifenilketon, g) R-fenilakrolein; d) propiofenon; e) ya-brombenzaldegid; j) p-amino-benzaldegid; z) o-oksibenzaldegid (salitsil kislota); i) p-metoksi-benzaldegid; k) u-fenilmoy aldegid; l) 4-oksi-Z-metoksibenzaldegid; m) 4,4'-dibrombenzofenon; n) fenil-p-tolilketon.

2. ya-toluil aldegid bilan quyidagi birikmalarining o'zaro reaksiyalari tenglamalarini yozing:

- a) tsianid kislota; b) natriy bisulfat; v) anilin; g) fosfor (V)-xlorid; d) dimetilanilin; e) sirka angidrid; j) aNeton; z) fenil-gidrazin.

3. Benzaldegidvaformaldegid aralashmasiga kontsentrlangan ishqor eritmasi ta'sir ettirilganda qanday birikmalar hosil bo'ladi?

S_9N_1O va S_8N_8O tarkibli moddalarning struktura formulalarini yozin

BENZOL QATORINING KARBON VA GIDROKSIKARBON KISLOTALARIGA XOS REAKSIYALAR:

Benzol qatoridagi karbon kislotalar molekulalarida benzol halqasi yoki yon zanjirning uglerod atomi bilan bog'langan karboksil gruppasini saqlagan birikmalardir.

Benzol qatoridagi monokarbon kislotalar alifatik karbon kis-latalarga nisbatan kuchli ($K_{s\text{ n soon}} = 6,3 \cdot 10^5$ bulsa $K_{sn\text{ soon}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$ hisoblanadi. Bu alkillarning

fenil radikaliga nisbatan katta musbat induktsion effektga ega bo'lishidan kelib chiqadi.

Aromatik karbon kislotalar alifatik karbon kislotalarga xos bo'lган barcha reaksiyalarga kirishadi. Ular karboksil gruppasingin gidroksili hisobiga tuzlar, murakkab efirlar, xlorangidridlar, angidridlar va hokazolarni hosil qiladi.

Karboksil gruppalar karbonilining elektromanfiy kislotali atomi harakatchan zt-elektronlarni o'ziga tortadi. Natijada aromatik halqa bilan bevosita bog'langan uglerod atomi (karbonil uglerodi) elektron-aktseptor bo'lib qoladi. Uni kompensatsiyalash uchun karbonil gruppalar uglerodi halqadagi elektronlarni tortadi.

SHunday qilib, elektron-aktseptor bo'lган karboksil gruppalar halqa elektronlarini tortib, halqaning elektron buluti zichligini (ayniqsa o- va /g-holatlarda) kamaytiradi, ya'ni halqaning aktiv-ligini pasaytiradi va elektrofil o'rinni olish reaksiyalarida elektron-aktseptor gruppalarini, asosan, j-holatga yo'naltiradi:

Elektrofil zarracha

YAdro bilan bog'langan gruppalar benzoy kislotalaning kislotali xossasiga ta'sir qiladi. Karboksil gruppaga nisbatan *m*- va ya-ho-latarda joylashgan (SN_3 , №) gruppalar benzoy kislota kuchini kamaytiradi. Karboksilga nisbatan o-holatda joylashgan deyarli barcha gruppalar (o-o'rinnbosarlar), shuningdek o-, *m*- va «-holatlarda joylashgan S1 va N02 gruppalar esa kislota kuchini oshiradi. Masalan, o-aminobenzoy kislotalining dissotsilanish konstantasi $1,6 \cdot \text{YU}^{-5}$, o-nitrobenzoy kislotaliki esa $670 \cdot \text{YU}^{-5}$.

Laboratoriya ishlari

Asbob va idishlar: teskari sovitgichga ulangan 100 ml hajmli yumaloq tubli kolba, suv va kum hammomi, moy yoki glitserin hammomi, vakuumda filtrlash asbobi, ko'k filtr qog'oz, kongo qog'ozi, 50 ml 'va 100 ml li ximiyaviy stakanlar, termometr, soat oynasi, gaz o'tkazish nayi o'rnatilgan probka, 50 ml li konussimon kolba, chinni kosacha, karbonat angidrid to'ldirilgan gazometr yoki Kipp apparati, probirkalar, probirka tutqich, gaz gorelkasi, filtr qog'oz.

Reaktivlar: toluol, kaliy permanganat, etil spirt, oksalat kislota, kontseptrangan xlorid kislota, natriy benzoat, benzoy kislota, sulfat kislotalining 10 % li eritmasi, vodorod peroksidning 30 % li eritmasi, temir (III)- xloridning 3 % li va 5 % li eritmalar, o'yuvchi natriyning 1 n li va 5 % li eritmalar, xlorid kislotalining 1 n li eritmasi, natriy atsetatning 5% li eritmasi, salitsil-kislota, kontsentrlangan sulfat kislota, ohak suti, natriy karbonatning 5 % li eritmasi, kaliy permanganatning 1% li eritmasi, natriy bikarbonat, natriy formiat, natriy atsetat, o'yuvchi natriy, fenol, sırka angidrid, benzol, salol, gall kislota, ftal angidrid, rux xlorid, ohakli suv, bromli suv.

Toluoldan benzoy kislota olish. Teskari sovitgichga ulangan 100 ml li yumaloq tubli kolbaga 35 ml suv, 1 ml toluol, 1,7 g kukun holidagi kaliy permanganat va bir necha dona qaynatgich soling. Kol-badagi aralashmani qum hammomida yoki asbestoslangan to'r ustiga qo'yib, kuchsiz alangada 1,5—2 soat qaynating. Bunda eritma rangsizlanadi.

Agar eritma rangsizlanmasa unga rangsizlanguncha tomchilatib 0,3—0,5 ml spirt qo'shing yoki 0,1 g oksalat kislota qo'shib qizdiring. So'ngra soviting. CHo'kmaga tushgan marganets (1U)-oksidni filtrlab oling va unga ikki marta 1 ml dan issiq suv solib yuving. Filtrat-ni taxminan 5—7 ml qolguncha bug'latting va unga kislotali muhit hosil bo'lgnuncha (kongo QOG'OZI bilan sinab ko'ring) kontsentrlangan xlorid kislota qo'shing. Bunda benzoy kislota cho'kmaga tushadi. Uni filtrlab olib, ozgina sovuq suv bilan yuving va quriting.

Natriy benzoatdan benzoy kislota olish. Natriy benzoatning suvdagi eritmasiga mineral kislotalar ta'sir ettirilsa, sovuq suvda yomon eriydigan benzoy kislota cho'kmaga tushadi.

Probirkaga taxminan 1 g natriy benzoat soling va 5 ml suvda eriting. Hosil bo'lgan eritmaga sulfat kislotalaning 10% li eritmasidan cho'kma hosil bo'lish jarayoni tugaguncha tomchilatib qo'shing. Bir oz vaqtdan so'ng benzoy kislota cho'kmaga tushadi. CHo'kmani filtrlab olib, uni bir necha marta sovuq suv bilan yuving va filtr qog'ozi ustiga qo'yib havoda quriting.

Benzoy kislotalining xossalari. Benzoy kislota $121,5^{\circ}$ S da suyuq-lanadigan, sovuq suvda qiyin eriydigan (15° S da 100 g suvda 0,26—0,27 g benzoy kislota eriydi) kristall modda. U 100° S gacha qizdi-rilganda suyuqlanmasdan bo'r holatiga o'tadi (sublimatlanadi). Benzoy kislota suv bug'i bilan haydaladi. Uning suvdagi eritmalari kislotali muhitga ega.

Kichkina ximiyaviy stakanga 2—2,5 g chamasi benzoy kislota soling va bir necha mayda shoxchalarni tashlang. Stakanning OG'ZINI soat oynasi yoki teshigi paxta bilan berkitilgan voronka yoki eng yaxshisi sovuq suv to'ldirilgan yumaloq tubli kolba bilan yoping. Stakan to'r ustiga qo'yib, kuchsiz alangada qizdiring. Benzoy kislota bug'lanadi, uning bug'i soat oynasining, voronkaning yoki suvli kolbaning sovuq devorlarida kristallanadi. Stakan ichidagi daraxt shoxchalar esa benzoy kislota kristallari bilan qoplanib «qishki qor» hosil qiladi. Ozgina benzoy kislotani suvda eriting. Eritmaga ko'k lakkus qog'ozini botiring. U qizaradi.

Benzoy kislotalining oksidlanishi. Probirkaga benzoy kislotalining suvdagi to'yungan eritmasidan 5 ml va 30% li vodorod peroksid eritmasidan 0,5 ml qo'ying aralashmani qaynaguncha qizdiring. Bunda benzoy kislota oksidlanib, salitsil (oksibenzoj) kislota

hosil qiladi. Reaksiyon aralashmaga 3 li temir (SH)-xlorid erit-masidan 1—2 ml qo'shing. Probirkadan suyuqlik fenol gidroksil gruppasi uchun xos bo'lgan binafsha rangga bo'yaladi.

Bu reakiiyada oksidlovchining ta'siri aromatik yadroning karboksil gruppaga nnsbatan o-holatda joylashgan uglerod atomiga qaratiladi va shu atomda fenol gidroksili hosil bo'ladi.

Kaliy benzoatning olinishi. Probirkaga benzoy knslotaning bir nechta kristallchalaridan soling va uning ustiga 1 n li o'yuvchi kaliy eritmasidan 5—6 tomchi qo'shib reaksiyon aralashmani chayqating. Bunda kaliy benzoat hosil bo'ladi. Tiniq eritmaga 1 n li xlorid kislota eritmasidan 4—5 tomchi qo'shing va yana benzoy kislota eritmasidan cho'kmaga tushishini kuzating:

Benzoy kislota eritmasidan ishqoriy metallar bilan hosil qilgan tuzlari suvda yaxshi eriydi.

Temir benzeatning olinishi. Probirkaga natriy benzoatning 5° li eritmasidan 2 ml quying va unga chayqatib turgan holda tomchilab temir (SH)-xloridning 5% li eritmasidan 2 ml qo'shing. Bunda temir benzoatning qo'ng'ir rangli cho'kmasi hosil bo'ladi.

Etilbenzoatning olinishi. Ikkita probirkaga olib, biriga 0,3 g benzoy kislota, 3 ml etil spirt va 0,5 ml kontsentrlangan sulfat kislota, ikkinchisiga esa 0,3 g benzoy kislota va 3 ml etil spirt soling. Ikkala probirkani suv hammomida 70° S (vaqt-vaqt) bilan chayqatib turgan holda) ehtiyyotlik bilan 5 minut qizdiring. So'ngra probirkalardagi aralashmalarni boshqa ikkita suvli probirkaga quying. Sulfat kislotali aralashma quylgan probirkadagi suvli eritma ustida benzoy kislota eritmasidan etil efiri (etilbenzoat) qavati hosil bo'ladi. Buni uning o'ziga xos hididan sezish mumkin:

Sulfat kislota qo'shilmagan ikkinchi probirkada esa etilbenzoat hosil bo'lmaydi.

Ikkala probirkada ham reaksiyaga kirishmay qolgan benzoy kislota eritmasidan bir qismi cho'kmaga tushishi mumkin.

Salitsil kislota uchun sifat reaksiyalar. Salitsil kislota fenolga xos xossalarga ega:

1) Salitsil kislota suv va spirtli eritmalarda temir (SH)-xlorid bilan reaksiyaga kirishib fenolyatlar tipidagi binafsha rangli (tarkibi aniklanmagan) beqaror birikmalar hosil qiladi. Bu birikmalar kuchli mineral kislota va ishqorlar ta'sirida parchala-nadi.

Probirkaga salitsil kislota eritmasidan suvdagi to'yigan eritmasidan 1 ml quying, 3% li temir (SH)-xlorid eritmasidan 2—3 tomchi qo'shing. Bunda eritma binafsha rangga bo'yayadi. So'ngra ana shu eritmaga taxminan 1 ml etil spirt qo'shing. Binafsha rang yo'qolmaydi.

2) Salitsil kislota kaltsiy gidroksid bilan reaksiyaga kirishib, suvda yomon eriydigan kaltsiy fenolyat hosil qiladi.

Probirkaga salitsil kislota eritmasidan suvdagi to'yigan eritmasidan 1 ml quying va 0,5—1 ml ohak surʼi qo'shing. Kaltsiy fenolyatning oq cho'kmasi hosil bo'lishini kuzating.

Salitsil kislota eritmasidan suvdagi to'yigan eritmasidan 1 ml quying va 0,5—1 ml ohak surʼi qo'shing. Kaltsiy fenolyatning oq cho'kmasi hosil bo'lishini kuzating.

yuqori temperaturaDa (230—250° S da) esa parchalanib, fenol va karbonat angidrid hosil qiladi, ya’ni arboksillanadi.

Probirkaga 0,5 g salitsil kislota solning va probirka og’zini gaz o’tkazish nayi o’rnatilgan probka bilan berkiting. Gaz o’tkazish nayining ikknchi uchini ohakli suv solingan probirkaga tushiring. Salitsil kislota solingan probirkani gaz gorelkasp alangasida qizdiring. Bunda salitsil kislota suyuqlanadi va qaynay boshlaydi. Probirka tubini, shuningdek probirka devorlarini bir tekisda qizdiring. Kislotaning bir kism i sublimatlanib, qolgan 1qismi fenol va karbonat angidridga parchalanadi. Fenolni hididan, karbonat angidridni esa ohakli suvning loyqalanishidan bilishingiz mumkin:

Benzoy, m-oksibenzoy va p-oksibenzoy kislotalar salitsil kislotaga nisbatan qizdirishga bir munkha barqrordir. Masalan, /g-oxsi-benzoy kislota 300° S da, .m-oksibenzoy va benzoy kislotalar esa 400' S dan yuqori temperaturada parchalanadi.

Etilsalitsilatkning olinishi. Probirkaga 0,5 g salitsil kislota, 2 ml etil spirt va 0,5 ml kontsentrlangan sulfat kislota soling. hosil bulgan aralashmani suv hammomida (70—75° S da) vaqt-vaqt bilan chayqatib turgan holda extiyotlik bilan 5 minut qizdiring. Aralashma sovigandan so’ng uni 4—5 ml suv solingan boshqa probir-kaga quying. Bunda suv yuzasida o’ziga xos hidli etilsalitsilat (salitsil kislota etil efiri) qatlami hosil bo’ladi:

Benzoy va salitsil kislotalarning xossalariini takqoslash. Benzoy va salitsil kislotalarga oksidlovchilarining ta’siri.

Ikkita 50 ml hajmli konussimon kolba olib, ularning biriga benzoy kislotaning va ikkinchisiga salitsil kislotaning suvdagi to’yingan eritmalaridan 8—10 ml dan quying. SHuningdek, har qaysi eritmaga natriy karbonatning 5% li eritmasidan 0,5 ml qo’shing. So’ngra 1% li kaliy permanganat eritmasidan bir xil tezlikda tomchilatib qo’shing. Benzoy kislota eritmasiga qo’shilgan kaliy permanganat eritmasining rangi o’zgarmaydi, salitsil kislota erit-masi esa rangsizlaydi. Demak, salitsil kislota fenollar kabi oson oksidlanish xususiyatiga ega ekan. Oksidlanish natijasida xinon-lar tipidagi va boshqa murakkab tuzilishga ega bo’lgan moddalar ara-lashmasi hosil bo’ladi.

Benzoy va salitsil kislotalarning brom bilan o’zaro reaksiyasi. Ikkita probirka olib, biriga benzoy kislotaning va ikkinchisiga salitsil kislotaning to’yingan eritmalaridan 3 ml dan quying. So’ngra ikkala eritmaga ham chayqatib turgan holda tomchilatib brom-li suv (suvdagi to’yingan eritmasi) qo’shing . Benzoy kislota eritmasi bromli suvni rangsizlantirmaydi, salitsil kislota esa bromli suvni rangsizlantirib, 3,5-dibromsalitsil kislotaning oq cho’kma-sini hosil qiladi:

Salitsil kislota va bromli suv orasidagi bu reaksiya bromli suv bilan fenol orasidagi reaksiyaga o’xshaydi.

Benzoy va salitsil kislotalarning ionlanish darajasini takqoslash. Aromatik yadroda karboksilga nisbatan j-holatda joylashgan ON — gruppasi elektron-aktseptorli induksion effektni namoyon qiladi va kislotaning kuchliligini oshiradi. Agar ON gruppasi SOONga nisbatan ya-holatda joylashgan bo’lsa, elektron-donorli rezonans effektni namoyon qilib, kislotaning kuchliligini kamaytiradi. o-holatdagi

ON gruppasi esa kislotaning kuchliligin oshirib yuboradi. CHunki gidroksilning vodorodi va karboksilning karbonil kislorigi o'rtasida vodorod bog'lanish hosil bo'lganligi tufayli, karboksil uglerodida musbat zaryad oshib, natijada kislotaning ionlanish darajasi ham keskin oshadi. SHuning uchun ham salitsil (o-oksibenzoy) va l-oksibenzoy kislotalar benzoy kislotaga nisbatan kuchli, ya-oksibenzoy kislotasi esa kuchsiz kislotadir.

Kuchli kislotalar kuchsiz kislotalarni ularning tuzlaridan siqib chiqaradi. Ana shunga asoslanib, ionlanish darajasi aniq bo'lgan kislotaning tuzi eritmasidan shu kislotani siqib chiqara olishi yoki chiqara olmasligiga qarab, suvda qiyin eriydigan boshqa kislotaning taxminiy ionlanish darajasini («kuchini») aniqlash mumkin.

Uchta probirka olib, har biriga 5 ml dan suv quying. So'ngra ularning birida 1 g natriy bikarbonatni, ikkinchisida 1 g natriy atsetatni va uchinchisida 1 g natriy formiatni eriting. Probirkalar-ni bir necha minut chayqating. Bunda natriy atsetat va natriy for-miat eriydi, shuningdek natriy bikarbonatning bir qismi erib, qolgani erimay cho'kmada qoladi.

Shundan so'ng har bir tuzning eritmasini teng ikki hajmga bo'lib birinchi qismiga maydalab kukun holiga keltirilgan $0,1\text{ g}$ benzoy-kislotasi, ikkinchi qismiga esa $0,1\text{ g}$ salitsil kislotasi qo'shing va probirkalarning og'zini probka bilan berkitib, kuchli chayqating. Salitsil kislotasi karbonat sirkasi va chumoli kislotalarga nisbatan kuchli bo'lganligi uchun u bu kislotalarni ularning tuzlaridan siqib chiqaradi. Shunga ko'ra u probirkalardagi uchala tuzning eritmasida ham eriydi.

Benzoy kislotasi natriy bikarbonat va natriy atsetat eritmalarida eriydi. Natriy formiat eritmasida esa erimaydi. Demak, benzoy kislotasi karbonat va sirkasi kislotalarga nisbatan kuchli, chumoli kislotaga nisbatan esa kuchsizdir:

Salitsil kislotaning olinishi. Salitsil kislotasi texnikada govorib bosim va temperatura ostida natriy fenolyatga karbonat angidrid ta'sir ettirib olinadi (Kolbe-SHmidt reaksiyasi). Reaksiya elek-trofil o'rinni olish mexanizmi bo'yicha boradi:

Bunda natriy salitsilatga xlorid kislotasi ta'sir ettirilsa salitsil kislotasi ajralib chiqadi.

SHu usul bilan laboratoriyyada odatdagisi bosim ostida va $180—190^\circ\text{ S}$ da salitsil kislotasi olish mumkin. Lenin reaksiyaning unumi kam bo'ladi.

Kichkina chinni kosacha olib, unda $1,5\text{ g}$ o'yuvchi natriyni 2 ml suvda eriting. Eritmani shisha tayoqcha bilan aralashtirib turgan holda unga kukun holidagi 3 g fenolni asta-sekin qo'shing.

Aralashmali kosachani mo'rili shkaf ostida gaz gorelkasingin ochiq alangasida qizdirib, undagi suvni bug'lating. Qolgan massani issiq holida maydalab, kukun holiga keltiring. Kukun holidagi massani kichik konussimon kolbaga soling va uni moy yoki glitserin hammomiga joylashtirib, $\text{PO}^\circ\text{ S}$ gacha qizdiring. So'ngra aralashmaga gazometr yoki Kipi apparatidan $20—25$ minut davomida karbonat angidrid yuboring. Karbonat angidrid yuborish jarayonida aralashma-nnng temperaturasini asta-sekin 110° S dan 190° S gacha ko'taring. Temperatura har $5—7$

minutda 15—20^e S gacha ko'tarilsin. Reaksiyaning tez borishini ta'minlash uchun kolbadagi reaksiya mahsulot-larini doimo aralashdirib turing. So'ngra aralashmani 50 ml hajmli stakanga ag'daring va unga ozgina suv soling. Hosil bo'lgan natriy salitsilat eritmasiga xlorid kislotaning 10°o li eritmasidan qo'shing va cho'kmaga tushgan salitsil kislotani Byuxner voronkasida filtrlang. Filtratni sovuq suv bilan yuving va filtr kog'oz ustiga qo'yib havoda quriting.

Aspirinning olinishi. Aspirin (atsetilsalitsil kislota) salitsil kislotani sirka angidrid bilan atsillash orqali olinadi:

Kichik konussimon kolba olib, unga 2 g salitsil kislota, 3—3,5 ml sirka angidrid va 10 ml benzol soling. Kolbaning og'zini teskari xavo sovitgichi o'rnatilgan probka bilan berkitnb, 45—50 minut davomida aralashmani suv hammomida qizdiring. So'ngra aralashmani 20—25 ml suv solingan stakanga quying. Cho'kmaga tushgan aspirin kristallarini vakuum ostida filtrlab, ikki marta 10 ml dan benzol solib yuving va filtr qog'oz orasiga olib quriting. Olin-gan aspirinni navbatdagi tajribalar uchun saqlab qo'ying.

Aspirinda erkin fenol gidroksili yuqligini isbotlash va aspirinning gidrolizi. Probirkaga avvalgi tajribada hosil qilingan aspirindan 0,1 g va 2—3 ml suv solib chayqating. Eritmani ikki kismga bo'ling va birinchn qismiga temir (SH)-xloridning 3% li eritmasidan 2—3 tomchi qo'shing. Binafsha rang hosil bo'lmaydi. Bu aspirinda erkin fenol gidroksili yo'qligini ko'rsatadi. Eritmannng ikkinchi qismini esa bir minut davomida qaynating va unga temir (SH)-xloridning 3% li eritmasidan 2—3 ml tomchilatib soling. Bunda eritma erkin fenol gidroksil gruppasi uchun xos bo'lgan binafsha rangga bo'yaladi. CHunki aspirin qaynatilganda gidrolizlanib. salitsil va sirka kislotalarni hosil qiladi:

Salolga erkin fenol gidroksili borligini isbotlash. Probir-kada salol (salitsil kislotaning fenil efiri) ning 2—3 dona kri-stallchasini 0,5 ml etil spirtda eriting. Xosil qilingan eritmaga temir (SH)-xloridning 3% li eritmasidan 1—2 tomchi tomizing. Bunda erkin fenol gidroksili uchun xos bo'lgan binafsha rang hosil bo'ladi.

Probirkadagi aralashmaga 0,5—1 ml suv qo'shing. Bunda binafsha rang yuq oladi va suyukugak loyqalanadi. CHunki suvda yomon eriydi-gan salol cho'kmaga tushadi:

Gall kislotaning xossalari. Gall (3, 4, 5-trioksibenzoy) kislota o'simliklar dunyosida keng tarqalgan. U tabiiy oshlovchi moddalar va choy tarkibida uchraydi. Gall kislota sanoatda tanninni gidroliz qilib olinadi. Tannin tabiiy oshlovchi modda bo'lib, ximiyaviy tar-kibi jihatidan digall kislota bilan glyukozaning murakkab efirlari aralashmasi hisoblanadi:

1. Gall kislota havo kislороди ta'sirida (ayniqsa ishqoriy eritmada) oson oksidlanib, qoramtilr maxsulotlar hosil qiladi. Temir (III)-xlorid ta'sirida esa ko'kish-qora cho'kma beradn.

Probirkaga 0,2 g gall kislota solib, uni 3 ml suvda eriting. Hosil bo'lgan eritmani ikki qismga bo'ling. Birinchi qismiga uyuvchi natriyning 5% li eritmasidan 6-8 tomchi qo'shib, 15-20 minut qoldiring. Bunda eritmaning rangi yuqori

qatlamlaridan boshlab o'zgaradi. Eritmaning ikkinchi qismiga esa temir (SH)-xloridning 3% li eritmasidan 2-3 tomchi tomizing. Probirkada ko'kish-qora cho'kma hosil bo'ladi.

2. Gall kislota 250-300°C da qizdirilganda dekarboksillanadi:

Probirkaga 2 g gall kislota soling. Probirkaning og'zini gaz o'tkazish nayi o'rnatilgan probka bilan berkiting. Nayning ikkinchi uchini ohakli suv solingen boshqa probirkaga tushiring. Gall kislota

totali probirkani gaz gorelkasi alangasida qizdiring. 250-300° S da kislota parchalana boshlaydi va ajralib chiqayotgan karbonat angidrid ohakli suvni loyqalatadi.

3. Probirkaga gall kislotaning to'yigan eritmasidan 2 ml quyib, unga kumush oksidning ammiakdagi eritmasidan 2—3 ml qo'shing va aralashmani qattiq chayqating. Bunda kumush metali cho'kmaga tushadi. Agar cho'kma hosil bo'lmasa, aralashmani qizdiring. Bu tajriba gall kislotani qaytaruvchi xossaga ega ekanligini ko'rsatadi.

Ftal angidridning olinishi. Quruq probirkaga 0,3 g ftal kislota soling va probirkani gorizontal holda ushlab, kuchsiz alangada qizdiring. Bunda kislota suyuqlanadi va o'zidagi suvni yuqotib ftal angidridga aylanadi. Ftal angidrid esa sublimatlanib, probirkaning yuqori qismiga o'tiradi. Probirkaga sovigandan so'ng, uni qiya holda ushlab yana qizdiring. Ftal angidrid oson suyuqlanadi va probirkaning pastki qismiga oqib tushadi. Suyuqlangan ftal angidridga 2-3 ml benzol qo'shing. U benzolda eriydi. Boshqa probirkaga 0,3 g ftal kislota va 2-3 ml benzol solib chayqating. Ftal angidrid ftal kislotadan farq qilib, benzolda erimaydi. Ftal angidridda erkin gidroksil gruppalar yuq, shuning uchun ham u qutbsiz erituvchilarda eriydi.

Fenolftaleinning olinishi. Ftal angidrid fenollar bilan kondensatlanish reaksiyalariga kirishib, trifenilmetan xosila-larini (ftaleinlarni) hosil qiladi.

Masalan, fenol suvni o'ziga tortib oluvchi moddalar ($2pS1_2$, N_250_4) ishtirokida ftal angidrid bilan reaksiyaga kirishib, fenolftalein hosil qiladi. Fenolftalein rangsiz kristall modda. Ishqorlar ta'sirida uning lakton halqasi uziladi va xinoid grup-pasini saqlagan fenolyat — tuz hosil bo'ladi. SHuning uchun ham ishqoriy muhitda qizil rangga bo'yaladi. Kislotalar ta'sirida esa teskari protsess boradi va yana laktoid formasi hosil bo'ladi. SHuning uchun ham kislotali muhitda qizil rang yo'qoladi. Fenolftaleinning shu xususiyati tufayli undan atsidometrik analizda ishqorli indikator sifatida foydalilaniladi. Fenolftalein $rN = 8,2-10,0$ bo'lganda qizil rangga bo'yaladi.

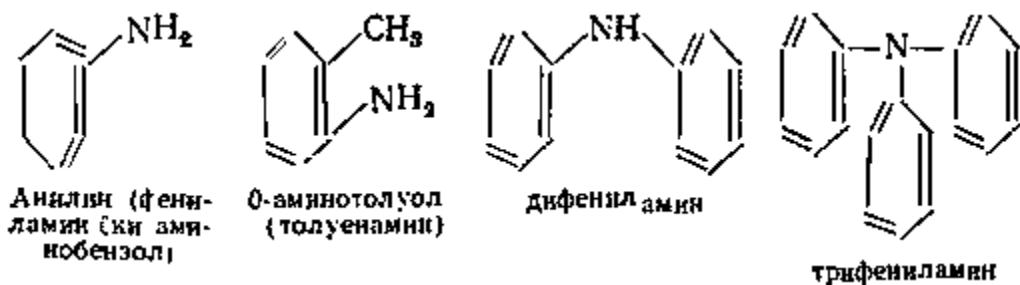
Quruq probirkaga 0,1-0,2 g fenol, 0,3-0,4 g ftal angidrid va 0,2—0,3 g rux xlorid solib, gaz gorelkasi alangasida suyuqlanguncha qizdiring. Aralashma sovigandan so'ng uni suvda eriting. Eritmani chayqatib turgan holda uyuvchi natriyning 2 n li eritmasidan tomchilatib qo'shing. O'rtacha ishqoriy muhitda ($rN = 8,2-10,0$) eritma qizil rangga bo'yaladi. Qizil rangli eritmani ikki qismiga bo'ling. Birinchi qismiga uyuvchi natriyning 2 n eritmasidan yana tomchilatib qo'shing. Ko'p miqdorda ishqor qo'shilganda qizil rang yuq oladi. Eritmaning ikkinchi qismiga esa

xlorid kislotaning 2 n li eritmasidan qo'shing. Kislotali muhitda xam eritma rangsizlanadi.

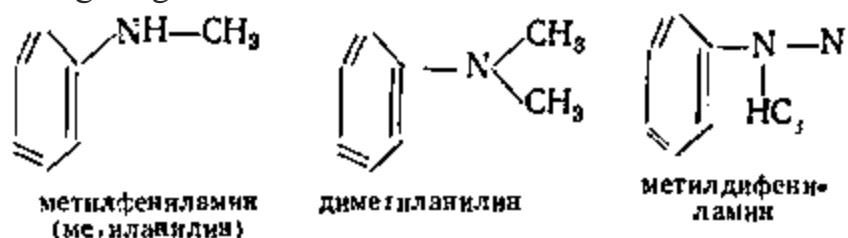
AROMATIK AMINLARGA XOS REAKSIYALAR:

Aromatik aminlar sof aromatik va alifatik-aromatik amin-larga bo'linadi.

Ssf aromatik aminlarda aminogruppa faqat aromatik radikal bilan bog'langan bo'ladi. Masalan:

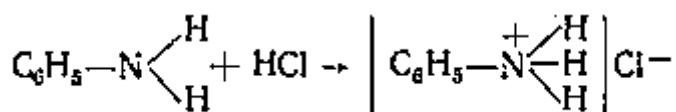


Alifatik-aromatik aminlarda esa aminogruppa ham aromatik, ham alifatik radikal bilan bog'langan bo'ladi:



Anilin va o-aminotoluol birlamchi, difenilamin va metilfe-nilamin ikkilamchi, trifenilamin, dimetilanilin va metildife-nilaminlar esa uchlamchi aminlardir.

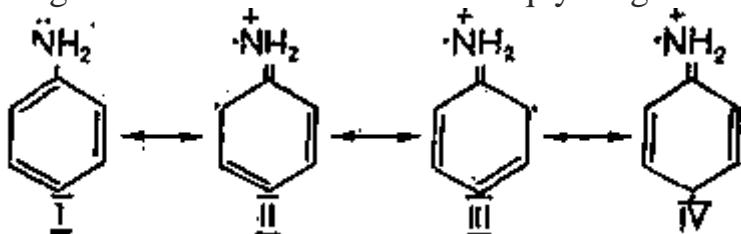
Aromatik aminlar alifatik aminlarga nisbatan ancha kuchsiz asoslardir. Aromatik aminlarning suvdagi eritmalari laksus qog'oz va fenolftalein eritmasining rangini o'zgartirmaydi. Ular mineral kislotalar bilan reaksiyaga kirishib tuzlar hosil qiladi:



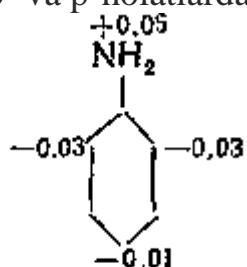
Karbonat kislota ancha kuchsiz hisoblandi, anilin bilan tuz hosil qilmaydi. Anilinning asos xossalari alifatik aminlarning asos xossalariiga nisbatan kuchsiz namoyon bulishini quyidagicha tushuntirish mumkin.

Anilinda azot atomining umumlashmagan elektronlar jufti bilan aromatik yadroning zt-elektronlari o'zaro ta'sirlashadi (oralatma bog'lanish). Boshqacha aytganda, aminograppa, asosan, + M-effekt namoyon qiladi, ya'ni azot atomidagi erkin elektronlar juftining buluti yadroga tomon qisman siljiydi. Natijada azotdagi erkin elektronlar juftining protonni biriktirib olish xususiyati pasayadi. YAdroning o- va p-holatlarda esa elektron zichligi ortadi va natijada shu holatlarda elektrofil o'rin olish reaksiyalarining oson borishi uchun imkoniyat tug'iladi.

YUqorida bayon etilgan elektron siljishlarini hisobga olgan holda anilin molekulasining mezomer holati strukturasini quyidagicha ifodalash mumkin:



II, III va IV strukturalar bir-biridan qo'shbog'larning va erkin elektronning¹ turlicha joylanishi bilan farq qiladi. Anilin molekulasida elektron buluti zichligining taqsimlanishini I-V formulalar bilan ifodalash mumkin. Bu formulalar manfiy zaryadning o- va p-holatlarda tuplanganligini ko'rsatadi:

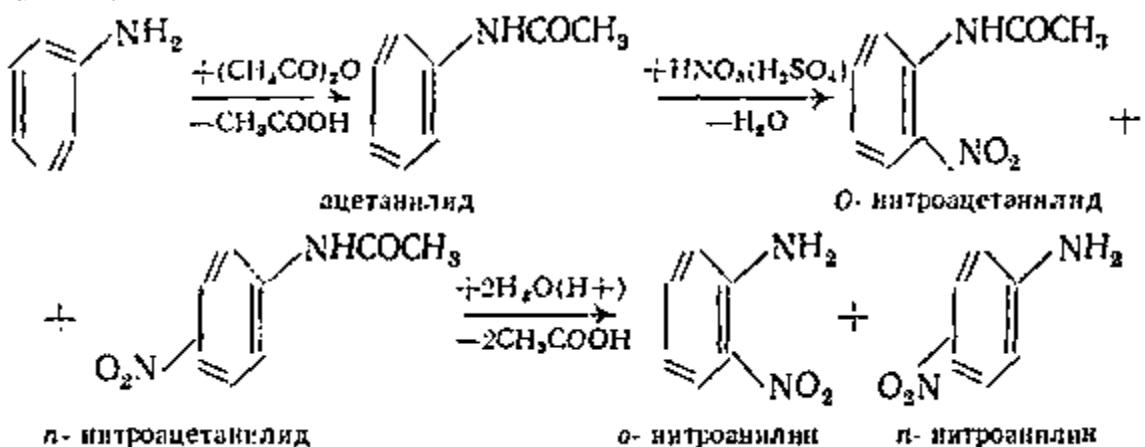


π-электронлар экчилиги

Aromatik aminlar halqadagi vodorod atomlarining almashinishi va aminograppa hisobiga turli reaksiyalarga kirishadi.

Aminograppa aromatik halqani juda aktivlashtiradi. Odatdagি sharoitda kuchli elektrofil agentlar (HNO_3 , N_2SO_4 va hokazolar) bilan shiddatli reaksiyaga kirishadiki, hatto aromatik amin molekulasi ham parchalanadi. SHuning uchun ko'p hollarda aminogruppani saqlash maksadida, bu gruppa avval atsillanadi. Ayni usul

bilan nitrolash reaksiyasida anilinni nitrat kislota ta'sirida oksidlanishidan saqlash mumkin:



Laboratoriya ishlari

Asbob va idishlar: qum hammomi, termometr, pipetkalar, shisha tayoqchalar, gaz gorelkasi yoki spirt lampa, probirkalar, gazeta parchasi, cho'p, filtr qog'oz, qizil lakmus qog'oz.

Reaktivlar: nitrobenzol, kontsentrlangan xlorid kislota, kontsentrlangansulfat kislota, granulalangan qalay, o'yuvchi natriyning 25% li eritmasi, xlorid kislotaning 2 n eritmasi, sulfat kislotaning 2 n eritmasi, kaliy bixromatning 0,5 k eritmasi, anilin," xlorli ohakning yangi tayyorlangan to'yingan eritmasi, bromli suvning to'yingan eritmasi, etil spirt, o'yuvchi kaliymig 30 %li eritmasi, xloroform, 30 % li formalin, atsetil xlorid, benzoy aldegid.

Anilinning olinishi. Laboratoriya da nitrobenzoldan ' anilin olishda qaytaruvchi sifatida ko'pincha qalay va xlorid kislota ishlatiladi. Bunda ajralib chiqish momentidagi vodorod qaytaruvchi vazifasini bajaradi.

Ortiqcha xlorid kislota anilin bilan tuz hosil qiladi. Bu tuzga ishqor ta'sir ettirilsa erkin anilin — asos ajraladi.

Probirkaga bir tomchi nitrobenzol, 5 tomchi kontsentrlangan xlorid kislota va bir bo'lak granullangan kalay soling. Aralash-mani doimiy ravishda qattiq chayqatib turgan holda nitrobenzol aralashmasining ustida moysimon qavat holida ajralmasin. Ajralib chiqayotgan vodorod bilan yaxshi aralashishi uchun gorelka alangasida sekin qizdiring. Bordi-yu, reaksiya sekinlashsa probirkani yana qizdirib, tajribani davom ettiring. Nitrobenzolning achchiq bodom hidi yo'qolgandan so'ng probirkani qizdirishni to'xtating. Aralashmani soviting va ishqoriy muhitgacha (qizil lakmus qog'izi bilan sinab ko'ring) o'yuvchi natriyning 25% li eritmasidan tomchilatib qo'shing:

Anilin hosil bo'lganligini isbotlash uchun aralashmaga kaliy bixromatning 0,5 n eritmasidan bir tomchi qo'shing. Bunda aralashma to'q-yashil yoki to'q-ko'k rangga bo'yaladi.

Anilinning va anilin tuzlarining suv a eruvchanligi. Anilinda asos xossalari borligini isbotlash.

Anilin suvda yomon eriydi. Uning suvdagi to'yingan eritmasida 16° S da 3° 6 gacha anilin bo'ladi.

Probirkaga 2 tomchi anilin va 6—8 tomchi suv quyib chayqating. Bunda loyqa suyuqlik—anilinning suvdagi emulsiyasi hosil bo'ladi. Anilinning o'ziga xos hidiga e'tibor bering. Hosil bo'lgan emulsiyaga yana 6—8 tomchi suv qo'shing va qattiq chayqating. Emulsiya erimaydi. Undan bir tomchi olib qizil lakmus qog'ozga tomizing. Qizil lakmus qog'ozning rangi o'zgarmaydi.

So'ngra probirkadagi emulsiyani ikki qismiga bo'ling. Birinchi qismiga xlorid kislotaning 2 n eritmasidan 2—3 tomchi qo'shing. Bunda anilinning suvda yaxshi eriydigan xlorid tuzi hosil bo'l-ganligi tufayli, loyqali emulsiya darhol tiniqlashadi.

Emulsiyaning ikkinchi qismiga sulfat kislotaning 2 n eritmasidan 2—3 tomchi qo'shing va chayqating. Bunda anilinning suvda yomon eriydigan sulfat tuzi cho'kmaga tushadi. Probirkani cho'kma eriguncha qizdpring. Eritma sovigach, anilin sulfatning ignasimon kristallari cho'kmaga tushadi.

Anilinning kuchli mineral kislotalar bilan reaksiyaga kiri-shib tuzlar hosil kilishi uning asos xossalarga ega ekanligini ko'rsatadi.

Anilinga xos sifat reaksiyalari. Probirkaga 0,5 ml anilin, 2,5—3 ml suv quynng va unga anilin xloridning tinpq eritmasi hosil bo'lguncha kontsentrlangan xlorid kislotadan tomchilab qo'shing. So'ngra hosil qilingan anilin tuzi eritmasi bilan quyidagi sifat reaktsnyalarini bajaring.

1. Lignin bilan reaksiyasi. Anilin tuzi eritmasidan bir tomchi olib, gazeta parchasi ustiga tomizpng. Bunda to'q sariq rangli dog' hosil bo'ladi. Mayda tarasha olib anilin tuzi erit--masiga botiring. Mayda tarasha ham to'q sariq rangga bo'yaladi. Sa-riq rangning hosil bo'lishi gazeta qog'ozida va yog'och tarkibida lignin borligidandir. Anilin tuzi eritmasi bilan filtr qog'ozni ho'llab ko'ring. Bunda rang hosil bo'lmaydi. CHunkn filtr qog'oz kletchatka bo'lpb, uning tarkibida lignin yo'q.

2. Xlorli oxak bilan reaksiyasi. SHisha plastinka ustiga anilin xlorid tuzi eritmasidan 1 tomchi va xlorli ohak-ning to'yingan eritmasidan 1 tomchi tomizing. Bunda plastinkadagi eritma qizil-binafsha rangga bo'yaladi.

3. Kaliy bixromat bilan reaksiyasi. SHisha plastinka ustiga anilin xlorid tuzi eritmasidan 1 tomchi, kaliy bixromatning 0,5 i li eritmasidan 1 tomchi va sulfat kislotaning 2 n eritmasidan 1 tomchi tomizing. Bir oz vaktdan so'ng eritma to'q-yashil rangga bo'yaladi. Vaqt o'tishi bilan eritma to'q yashil rangdan avval ko'k, so'ngra qora rangga o'tadi.

Bu reaksiyalar anilining oson oksidlannsh xossasiga asoslan-gan.

Anilinning bromlanishi. Avval aytib o'tilganidek, elektrono-donor o'rinnbosar hisoblangan aminogruppa yadroning o- va /g-holatlarida elektron zichligini oshirish bilan elektrofil o'rin olish reaksiyalariga oson kirishadi.

Probirkaga 4—5 ml suv va 1 tomchi anilin solib kattiq chay-qating. Hosil bo'lgan eritmaga tomchilatib bromli suvning to'yingan eritmasidan qo'shing. Bunda

trobromanilinning suvda erimaydigan oq cho'kmasi hosil bo'ladi va bromli suv rangsizlanadn.

Anilinning izonitril reaksiyasi. *Tajriba mo'rli shkafda o'tkaziladi*) Probirkaga 5—6 tomchi anilin bilan 2—2,5 ml etil spirt soling. Hosil kilingan eritmani chayqatib turgan holda, unga avval o'yuvchi kaliyning Z'.o li eritmasidan 1 ml va 0,5 ml xloroform qo'shing. So'ngra aralashmani extiyotlik bilan qaynaguncha qizdiring. Bunda izonitrilning o'ziga xos ko'lansa hidi paydo bo'ladi.

Anilinning formaldegid bilan reaksiyasi. Probirkaga, formalinning 30% li eritmasidan 1 ml, anilin xloridning kontsentrlangan eritmasidan 1 ml quying va aralashmani qattiq chayqating. Bunda SHiff asosining oq cho'kmasn hosil bo'ladi.

Atsetanilidning xosil bulishi. *(Tajriba mTSrili shkafda upg-kaziladi\)* Probirkaga 5 tomchidan anilin va atsetil xlorid eritma-laridan k^uying. Dosil bulgan aralashmaga 1 ml suv qo'shib, qattiq chayqating. Atsetanilid kristallarining hosil bo'lishini tezlashtirish uchun probirkaning eritma bilan ho'llangan devorini shisha tayoqcha yordamida ishqalang.

Atsetanilid kristallar holida cho'kadi va hosil bo'lgan anilin xlorid eritmada qoladi.

Sulfanil kislotaning olinishi. Probirkaga 1 ml anilin, 1 ml kontsentrlangan sulfat kislota solib chayqating va uni qum hammomiga qo'ying (reaksion massaning sathi qum sathidan past bo'lsin). Hammomni 180°S gacha (qum ichiga termometr qo'ying) qizdiring va shu temperaturani 4-5 minut davomida saqlab turing. So'ngra probirkani hammomdan oling va sulfanil kislota qattiq holga o'tgunga qadar soviting. Hosil bo'lgan sulfanil kislotaga 4-5 ml qaynoq suv qo'shing va gaz gorelkasi alangasida cho'kma to'liq eriguncha qizdiring. SHundan so'ng probirkani sovutsangiz sulfanil kislotaning kristallari sof holda cho'kmaga tushadi.

Agar probirkadagi aralashma 180° S dan past temperaturada qiz-dirilsa o-anilinsulfokislota (o-izomer) hosil bo'ladi.

Savol va mashqlar

1. ``S₇N₉N tarkibli aromatik aminlar izomerlarining struktura formulalarini yozing va ularni nomlang.
2. Benzil xlorid, benzonitril, benzaldegid oksimi va fenilsirka kislotadan benzilamin hosil qiling.
3. n-nitroanilin, m-metilanilin va dimetilanilin bilan nitrit kislota orasida boradigan reaksiyalar tenglamalarini yozing.
4. Benzoldan sulfanil kislota oling.
5. Anilinning 2,6-dibromanilinga aylanish reaksiyasi tenglamasini yozing.
6. n-toluidindan n-atsetaminobenzoy kislota oling.

DIAZOTIRLASH REAKSIYALARI

β-NAFTOLORANJ SINTEZI

Reaktivlar. 2,5 g sulfanil kislota, 1 g natriy nitrit, 1,8 g β – naftol, natriy gidroksidning 2 n. eritmasi, xlorid kislotaning 2 n. eritmasi, osh tuzi.

Sulfanil kislotaning diazotirlash reaksiyasi =uyidagicha olib boriladi: 100 ml si̇imli stakanda 2,5 g kristall şolidagi sulfanil kislota 6,5 ml natriy gidroksidning 2 n. eritmasida eritiladi. Sulfanil kislotaning şammasi erib bylgandan s̄yng suyu=lik ish=oriy reaksiya berishi kerak (lakmus byyicha). Şosil bylgan eritmaga 1 g natriy nitritning 12 ml suvdagi eritmasi =yishiladi, 10°S gacha sovitiladi va aralashtirib turgan şolda stakandagi 2 n xlorid kislotaning 13 ml eritmasiga =uyiladi. Reaksion aralashma muzli suv bilan sovitiladi. Bir necha minutdan s̄yng n – diazobenzolsulfokislotaning diazoniy tuzini mayda o= chykmasi şosil bylladi. Şosil bylgan taşsulot eritmadan ajratilmaydi va shundayligicha ishlatiladi. Bosh=a diazoniy tuzlariga nisbatan n – diazobenzolsulfokislotanancha bar=aror va bir necha soat sa=lanishi mumkin.

Syngra olingan n – diazobenzolsulfokislotaning kolloid eritmasini xona temperaturasida chay=atib turib, β – naftolning ish=oriy eritmasiga (1,8 g β – naftol 22,5 ml natriy gidroksidning 2 n. eritmasida) =uyiladi. 30 minut davomida aralashtiriladi. Vyuo=ning eruvchanligini kamaytirish uchun 12,5 g natriy xlorid =yishib, muzli suvda 1 soatga =oldirladi va va=t=va=ti bilan aralashma chay=atib turiladi. Сhykmaga tushgan vyuo= filtrlab olinadi, ozro= sovu= suv bilan yuviladi, shisha probka bilan si=iladi va şavoda =uritiladi. V – Naftoloranjning mi=dori 4 g atrofida.

β – Naftoloranj (kislotali oranj, oranj II) =ovo=-sari= rangli kristal modda, suvda yaxshi eriydi. Molekulyar massasi 350,34.

GELIANTIN SINTEZI

Reaktivlar. 2,5 g sulfanil kislota, 1,5 ml yangi tayyorlangan dimetilanilin, natriy gidroksidning 2 n. eritmasi, xlorid kislotaning 2 n. eritmasi.

Sulfanil kislotaning diazotirlash reaksiyasi ham b - naftoloranj olish usuli bilan olib boriladi.

Kichkina stakanda 1,5 ml dimetilanilin 6,5 ml xlorid kislotaning 2 n. eritmasida (dimetilanilin butunlay erib ketishi kerak – eritma ustidagi moysimon qavatning yo'qolishi shundan darak beradi). Hosil bo'lган eritma suvda sovitiladi va aralashtirib turilgan holda unga 200 ml si̇imli stakandagi n – diazobenzolsulfokislotan quyiladi. 5 – 10 minutdan so'ng qizil rangli bo'yoqning kislota tasiriga chidamli turi - quyuq pasta hosil bo'ladi. Bo'yoqning natriyli tuzini hosil qilish uchun pastaga ishqoriy muhit hosil bo'lguncha natriy gidroksidning 2 n. eritmasidan qo'shib, yaxshilab aralashtiriladi va qaynaguncha qizdiriladi. Bunda bo'yoqning asosiy qismi eritmaga o'tadi. Aralashma muzli suvda sovitiladi. Malum

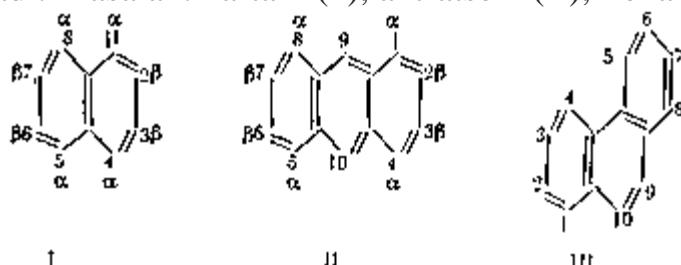
vaqt o'tgach bo'yoqning to'q sariq jigar rang yaproqchalar shaklidagi natriyli tuzi hosil bo'ladi. 1,5 – 2 soatdan so'ng cho'qma filtrlanadi va 30 – 400 S da quritiladi. Geliantinning miqdori 4,5 g. Mahsulotni oz miqdordagi suvdan qayta kristallantirish mumkin.

Geliantin (metiloranj, 4 – diametilaminoazobenzol – 4 – sulfokislotaning natriyli tuzi) – to'q - sariq (jigar rangda ham bo'lishi mumkin) rangli kristall modda, qaynoq suvda oson eriydi, spirtda erimaydi. Molekulyar massasi 327,34.

Geliantin keng qo'llaniladigan kislota – ishqoriy rangli indikatorlardan biridir. Geliantin ishqoriy muhitda sariq rangli, neytral muhitda to'q - sariq va kislotali muhitda qizil rangli bo'ladi. Rangning o'tish intervali rN (3,0 dan 4,4 gacha (qizildan to'q - sariq).

TUTASH BENZOL YADROLI AROMATIK UGLEVODORODLARGA XOS REAKSIYALAR

Bu uglevodorodlar molekulalarida ikki va undan ortiq o'zaro tutash benzol halqlari mavjud bo'ladi. Masalan: naftalin(1), antratsen (II), fenantren (III).



Benzol molekulasi singarn naftalin molekulasi ham tekis tuzilishga ega. Naftalindagi 10 ta π elektronlarning barchasi Xyukkelning aromatik qoidasiga asosan bog'lovchi molekulyar orbitallarda joylashgan. Naftalining tajribada topilgan oralatma bog'lanish (rezonansli stabillashtirish) energiyasi 61 kal/mol ga teng. Bu bitta elektron uchun hisoblansa ($61 : 10 = 6,1$), qiymat taxminan benzoldagidek ($36 : 6 = 6$) bo'ladi. Lekin shunga qaramasdan naftalin benzolga nisbatan ancha beqaror, uning reaksiyaga kirishish xususiyati esa kuchlidir. Naftalin xalqalaridan birining aromatikligini buzish uchun kam (25 kkal), ikkinchisi uchun esa ko'proq (36 kkal) energiya sarflash talab qilinadi.

SHuning uchun ham naftalin faqat almashingan benzol hosil bo'lgunicha, ya'ni bitta halqaning aromatikligi buzilguncha benzolga nisbatan oson oksidlanadi va qaytariladi.

Oksidlanish va qaytarilish reaksiyalarining ikkinchi bosqichi benzoldagi singari qiyin boradi.

Naftalin molekulasiidagi elektronlar bulutlari benzoldagi kabi simmetrik emas. SHunga ko'ra 1-2, 3-4, 5-6 va 7-8 bog'lar ko'proq to'yinmagan, 2-3 va 6-7 bog'larning elektron zichligi esa benzol bog'larinikiga nisbatan kam. Naftalining α -holati β -holatiga nisbatan aktiv, ya'ni birikish va o'r'in olish reaksiyalarini β -holatga nisbatan α -holatda tezroq boradi. Naftalin molekulasiidagi 10 ta π -elektronlar

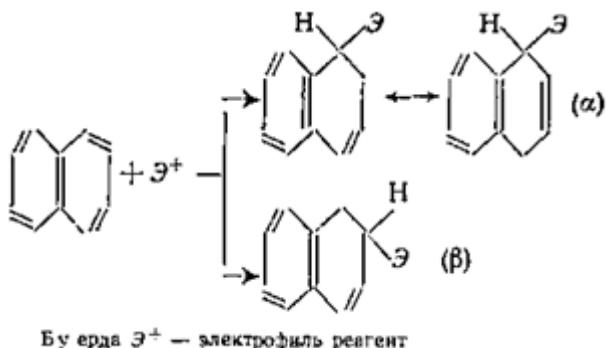
delokallashib, ikkala xalqa uchun ham energetik jihatdan qulay molekulyar orbital hosil qiladi. π -elektronli yopiq bir butun bulut ikkala halqa uchun umumiy bo’ladi.

Antratsen va fenantren naftalin kabi tekis tuzilishga ega. Ulardagi 14 ta π -elektron bog’lovchi molekulyar orbitallarda joylashgan bo’lib, umumiy π -elektronlar bulutini hosil qiladi. Antratsenning oralatma bog’lanish energiyasi 84 kkal/mol ga, fenantrenni esa 92 kkal/mol ga teng. Demak, antratsen fenantrenga nisbatan reaksiyaga kuchliroq kirishadi.

Antratsenda qo’sh bog’larning teng qiymatliligi naftalinga nisbatan ko’proq buzilgan 9- va 10- (mezo-xolatdagi) uglerod atomlarining nisbiy to’yinmaganligi (1, 4, 5, 8)- va (2, 3, 6, 7)-uglerod atomlarinikidan katta. Antratsen naftalinga nisbatan birikish reaksiyalariga ko’proq moyil bo’lib, bunda reaksiyalar mezo-holatdagi 9- va 10-uglerod atomlari hisobiga boradi. CHunki mezo-holatdagi uglerod atomlari ximiyaviy tabiatini jihatdan benzolning uglerod atomlaridan farq qiladi.

Fenantrendagi 9- va 10-uglerod atomlari orasidagi qo’shbog’ reaksiyaga kirishish xususiyati jihatidan etilen uglevodorodlardagi qushbog’ga o’xshaydi.

Naftalin o’rin olish reaksiyalariga benzolga nisbatan oson kirishadi. Bunda o’rinxbosar doimo α -holatni egallaydi. CHunki α -holatdagi o’rin olishda hosil bo’ladigan σ -kompleks, β -holatda-giga nisbatan barqaror, ya’ni energetik jihatdan qulaydir:



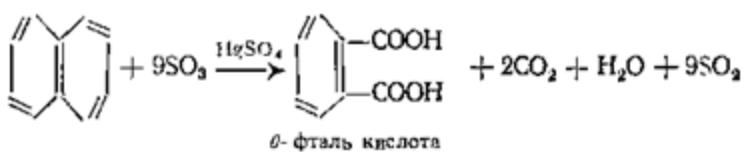
Бу ерда E^+ – электрофиль реагент

Laboratoriya ishlari

Asbob va idishlar: vakuum ostida filtrlash asbobi, suv hammomi, gaz gorelkasi yoki spirt lampa, shisha tayoqchalar, probirkalar.

Reaktivlar: naftalin, oleum (tutovchi sulfat kislota), simob, pikrin kislota, etil spirt, etil spirtning suvdagi 53 % li eritmasi, bromning uglerod (IV)-xloriddagi eritmas kontsentrlangan nitrat kislota ($d=1,40 \text{ g/sm}^3$), metil spirt, α - naftol, temir (III)-xloridnang 3 % li eritmasi, xlorli ohak eritmasi, o’yuvchi natriyning 5 % li va 10 % li eritmaları xloroform, muz sırka kislota, natriy bixromat, antraxinon, rux kukuni.

Naftalining oksidlanishi. (*Tajriba mo’rili shkafda o’tkaziladi!*) Simob sulfat ishtirokida naftalin sulfat angidrid bilan oson oksidlanib, ftal kislotaga aylanadi:



Probirkaga 2-Zg naftalin, 12-15 ml oleum (tutovchi sulfat kislota) va 3-4 tomchi simob metali soling. Aralashma tarkibidagi simob tuliq eriguncha mo'rili shkafda qizdiring. Bir ozdan so'ng suyuqlikda oq kristall holidagi ftal kislota cho'kmaga tushadi. CHo'kmani Byuxner voronkasida filtrlab oling va uni qaynoq suvda qayta kristallang. o-ftal kislota oq kristallarining suyuqlanish temperaturasi 231° S.

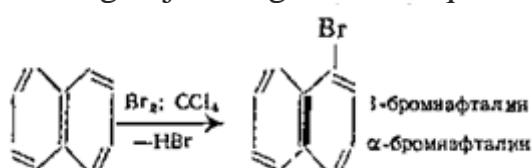
Naftalin pikratining olinishi. Naftalin pikrin kislota bilan reaksiyaga kirishib, $S_{10}N_8 \cdot S_6N_2 (NO_2)_3ON$ tarkibli molekulyar birikmaning sariq rangli kristallarini hosil qiladi.

Bitta probirkada 0,2 g naftalinni 2,5 ml spirtda, ikkinchi pro-birkada esa 0,2 g pikrin kislotani 2,5 ml spirtda eriting. Ikkala eritmani bitta probirkaga soling va probirka og'zini probka bilan berkitib, yaxshilab chayqating. Bunda sariq rangli ignasimon kristallar cho'kmaga tushadi.

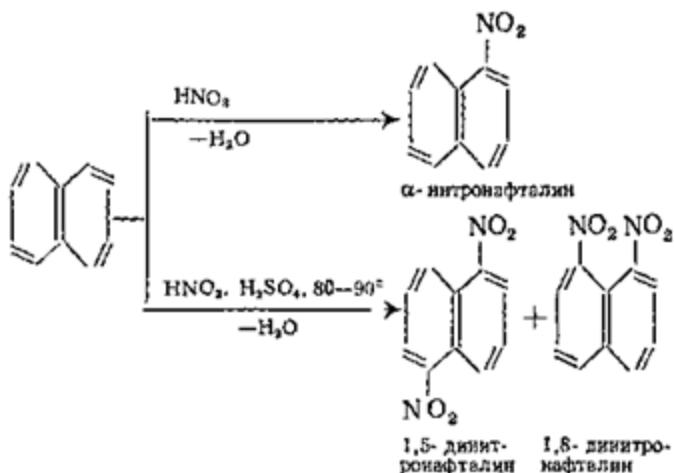
Naftalinni bromlash. Naftalinni xlorlash va bromlash reaksiya-lari katalizatorsiz ham oson boradi, lekin reaksiyani tezlashtirish uchun katalizator (Lyuis kislotalari) qo'shish mumkin. Bunda galogen doimo 1-(α) holatni egallaydi.

1. Quruq probirkaga naftalin kristallaridan bir nechtasini soling, unga bromning uglerod (IV)-xloriddagi eritmasidan 8—10 tomchi qo'shing, so'ngra reaksiyon aralashmani kuchli chayqating. Na-tijada naftalin sekin eriydi va bromlanadi. Brom rangining yo'qolishi va havoda tutovchi vodorod bromid pufakchalarining aj-ralishi naftalining bromlanayotganligini bildiradi.

2. Boshqa probirkaga shuncha mikdorda naftalin va bromning uglerod (IV)-xloriddagi eritmasidan soling. Probirka qaynagunicha qizdiring. Qizdirilganda naftalinning bromlanishi oldingi tajribadagidan tezroq borishiga e'tibor bering:



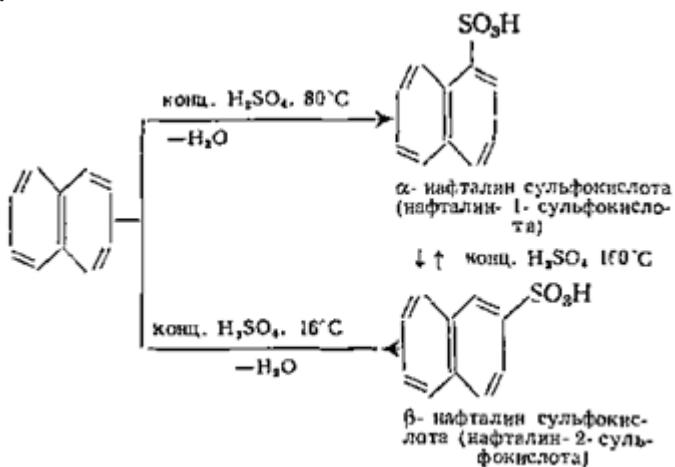
Naftalinni nitrolash. Naftalin benzolga nisbatan oson nitro-lanadi. Uni nitrolashda odatda nitrolovchi aralashma (63% li NNO_3 va 80% li N_2SO_4) yoki kontsentrlangan (52% li) nitrat kislota ishlatiladi va reaksiya xona haroratida yoki kuchsiz qizdirish bilan olib boriladi. Bunda asosan α -nitronaftalin (90%) va juda oz mikdorda (4-5%) β -nitronaftalin hosil bo'ladi. Naftalin kontsentrlangan nitrat kislota va oleum ta'sirida 80-90° da nitrolanganda 1,5- va 1,8-dinitronaftalinlarning 2:1 nisbatdagi aralashmasi hosil bo'ladi:



β -nitronaphthalin, asosan, β -naftildiazoniy tuzlaridan (diazogruppani NO_2 ga almashtirish orqali) olinadi.

Probirkaga 0,2-0,3 g naftalin va 2 ml kontsentrlangan nitrat kislota soling. Probirkadagi aralashmani shisha tayoqcha bilan qorishtirib turgan holda suv hammomida naftalin to'liq eriguncha 2-3 minut qizdiring. qaynoq eritmani sovuq suv solingan probirkaga quying hosil bo'lgan α -nitronaphthalin to'q-sariq rangli moysimon suyuqlik holida suv ostiga cho'kadi va probirka chayqatilganda qattiq holga o'tadi. Sariq cho'kmani filtrlab oling va uni metil spirtda qayta kristallga tushiring.

Naftalinni sulfolash. Naftalin kontsentrlangan sulfat kislota ta'sirida oson sulfolanadi. Naftalin 100°C dan past temperaturada sulfolanganda α -naftalinsulfokislota, 150°C dan yuqorida sulfolanganda β -naftalinsulfokislota hosil bo'ladi:



1. Quruq probirkaga 0,6 g naftalin solib, gaz gorelkasi alan-gasida suyuqlanguncha qizdiring. Naftalin sovib, qattiq holga o'tgandan so'ng unga 0,5 ml kontsentrlangan sulfat kislota qo'shing va aralashmani chayqatib turgan holatda bir jinsli massa hosil bo'lguncha ehtiyyotlik bilan qizdiring.

Reaksiyon aralashma sovigandan sung unga 1 ml suv tsushib, kuchsiz alangada qizdiring. Eritma 10—12° S gacha sovitilganda β -nafta-linsulfokislotaning kristallari chukmaga tushadi.

2. Probirkaga 0,6 g naftalin va 0,5 ml kontsentrlangan sulfat kislota soling. Hosil bo'lgan aralashmani 80°C da suv hammomida 8—10 minut qizdiring. Suyuqlik ustida va probirka devorlarida sublimatlanib yiriladigan naftalinni shisha tayoqcha yordamida vaqt-vaqt bilan yana suyuqlikka tushirib turing. Naftalin sulfat kislotada erib, α -naftalinsulfokislotona hosil qiladi. Probirka sovigandan sung unga 1 ml suv qo'shing. α -naftalinsulfokislotaning hammasi erib ketadi. Chunki α -naftalinsulfokislotona β -naftalinsulfokislotaga nisbatan suvda yaxshi eriydi.

Naftollar bilan temir (CH)-xloridning o'zaro reaksiyalari. Ikkita probirka olib, ularga etil spiritning 50% li eritmasidan 2 ml dan quying va ularning birida 0,1 g α -naftolni, ikkinchisida esa 0,1 g β -naftolni eriting. Eritmalarni suv hammomida qaynaguncha qizdiring va ularni sovitmasdan turib temir (111)-xloridning 3% li eritmasidan 2 ml dan qo'shing. Bunda α -naftol eritmasi binafsha, β -naftol eritmasi esa to'q-yashil rangga bo'yaladi. Temir (SH)-xlorid bilan bo'ladigan rangli reaksiya qo'shbog' bilan bog'langan uglerod atomlari yonida gidroksil gruppasi bor birikmalar uchun xosdir.

α -Naftolning xlorli ohak bilan bo'ladigan reaksiyasi. Probirkada 3-4 ml mikdordagi etil spiritning 50% li eritmasida 0,1-0,15 g α -naftolni eriting va eritmaga 2-2,5 ml xlorli ohak eritmasini tomchilatib qo'shing. Bunda eritma dastlab yashil, so'ngra esa ko'k rangga bo'yaladi. β -Naftol shunday sharoitda sarg'ish rangga bo'yaladi.

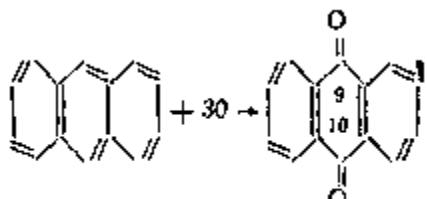
α -Naftol pikratining olinishi. Ikkita probirka olib, birida 0,2 g α -naftolni va ikkinchisida shuncha mikdordagi pikrin kislotani 3 ml etil spirit solib eriting. So'ngra ikkala eritmani bitta probirkaga soling va shisha tayoqcha yordamida aralashtiring. Bunda α -naftol pikratining to'q-sariq rangli ignasimon kristallari cho'kmaga tushadi.

β -Naftol ham xuddi shunday sharoitda pikrat hosil qiladi. Lekin R-naftol pikrati tezda cho'kmaga tushmaydi.

β -Naftolga xos sifat reaksiya. Probirkada 0,1 g β -naftolni 10% li uyuvchi natriyning 2-3 ml eritmasida eriting va unga 1 ml xloroform qo'shib, aralashmani qattiq chayqating. Bunda eritma dastlab ko'k, so'ngra yashil va nihoyat jigar rangga bo'yaladi.

Antraxinonning olinishi. Antratsen oksidlovchilar va qaytaruv-chilar ta'sirida naftalinga qaraganda ham beqarordir. Oksidlanish va qaytarilish reaksiyalarida xujum antratsen molekulasing aktiv mezo-(9- va 10-) holatiga qaratiladi. CHunki 9- va 10-holatlarga xujum qilinganda ikkala benzol halqasi ham o'zgarishsiz qoladi. SHuning uchun antratsenning oralatma bog'lanish (rezonansli stabillashtirish) energiyasidan faqat 12 kkal yo'qoladi, xolos.

Probirkada 0,3 g antratsenni 2,5 ml muz sirka kislotada qizdirib turib eriting. Sungra 1 ml kontsentrlangan sulfat kislota va 1,2 g natriy bixromatni mumkin qadar oz mikdordagi suvda eritib eritmaga tomchilatib qo'shing. Dastlab reaksiya shiddatli suratda boradi. Natriy bixromatning kontsentrlangan eritmasi (oksidlovchi) qo'shilgandan so'ng, reaksiyon aralashmani 5 minut kaynating. Suv bilan suyultirilganda (aralashmani suvli probirkaga quying) antraxinonning sariq cho'kmasi ajralib chiqadi:



9, 10-дигидроантракинон

Antraxinon molekulasida xinoid halqasi (xromofor) borligidan u sariq ranglidir. Antraxinon molekulasiga auksoxrom gruppalar kiritilsa bo'yoqlar hosil bo'ladi.

Antraxinonni qaytarib antragidroxinon hosil qilish. Probirkaga 0,1-0,2 g antraxinon soling va unga uyuvchi natriyning 5% li eritmasidan 4 ml hamda 0,5 g rux kukuni qo'shing. So'ngra aralashmani qaynaguncha qizdiring va tindiring. Qaytarilish reaksiyasi natijasida antraxinon antragidroxinonning qizil rangli natriyli hosilasiga aylanadi:

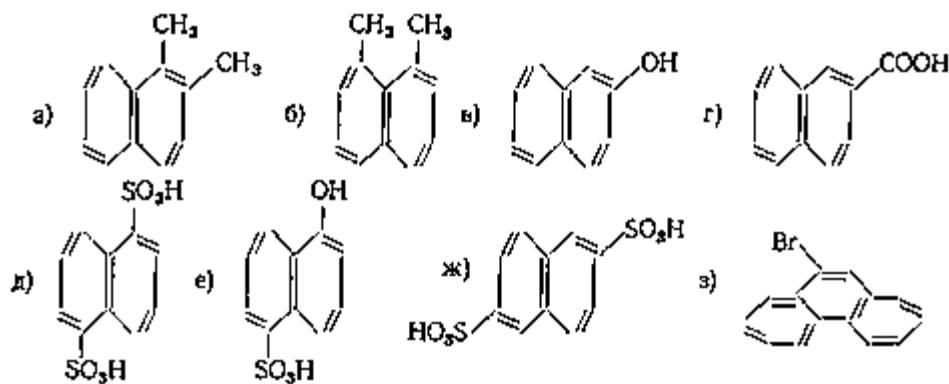


анtragидроксинон

Antragidroxinon eritmasi suyultirilganda va mineral kislo-talar qo'shilganda havo kislorodi ta'sirida oksidlanib yana sariq rangli antraxinon ajraladi.

Masala va mashklar

- Quyidagi birikmalarning nomini ayting:



2. Quyidagi birikmalarning tuzilish formulalarini yozing:

- a) 1-butilnaftalin; b) α -etilnaftalin; v) β -naftilamin; g) naftion kislota; d) α -naftoy kislota; e) pentatsen; j) 1-oksi-4-nafta-linsulfokislota; z) 1-brom-5-naftalinamin; i) 2-oksi-3,6-naf-talindisulfokislota.

3. Naftalindan quyidagi birikmalarni hosil qiling:

- a) β -naftilamin; b) β -bromnaftalin; v) 1-oksi-5-naftalinsul-fokislota; g) 1,4-naftoxinon; d) 1-brom-4-nitronaftalin.

4. Zandmeyer reaksiyasidan foydalanib β -naftoldan β -naftilamin orqali β -nitronaftalin hosil qiling.

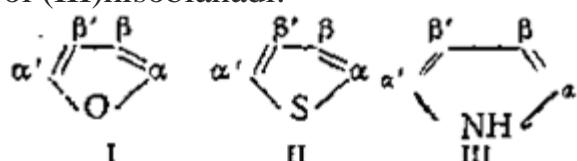
5. Ftal angidrid va pirokatexindan alizarin olish reaksiyasi mexanizmini yozing.

6. Istalgan usul bilan antratsendan β -sulfoantraxinon hosil qiling.

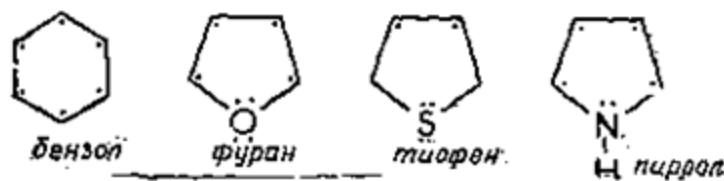
7. 1,2- va 1,4-dioksinaftalinlarning olinishi reaksiyalari tenglamalarini yozing.

BIR GETEROATOMLI BESH A'ZOLI GETEROTSIKLLAR

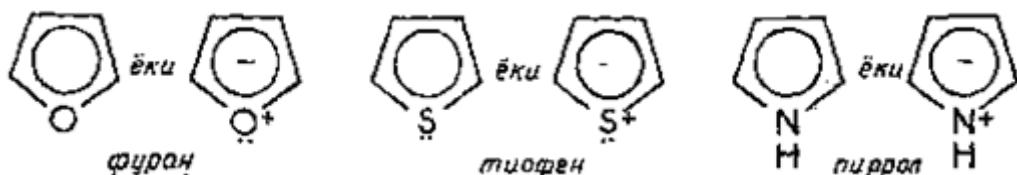
Bir geteroatomli besh a'zoli geterotsiklik birikmalarning eng oddiy vakili furan (I), tiofen (II) va pirrol (III) hisoblanadi:



Bu geterotsikllar fizikaviy va ximiyaviy xossalari jihatidan benzolga o'xshaydi. Ular benzol singari birikish reaksiyalariga qaraganda nitrolash, sulfolash, galogenlash va shunga o'xshash elektrofil o'rinni olish reaksiyalariga kirishishga moyildir. Bunday moddalar aromatik xossalarni namoyon qilganligi sababli ular benzoid bo'limgan aromatik sistemalarga kiritiladi. Furan, tiofen va pirrol benzol singari olti elektronidan, ya'ni qo'shbog'larning to'rtta π -elektronlari hamda geteroatomning ikkita umumlashmagan π -elektronlaridan iborat yopiq, l-elektronli bulut (π -elektronli sokstet) saqlaydi va shuning uchun ham aromatik xarakterga ega:

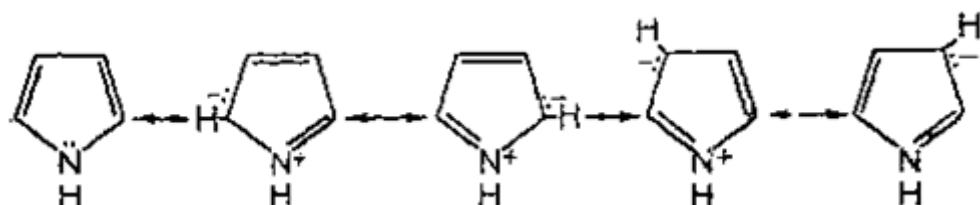


YUqorida keltirilgan I, II va III formulalar furan, tiofen, pirrolning haqiqiy strukturasini tasvirlay olmaydi. Ularning strukturasini quyidagicha tasvirlash ancha qulay:



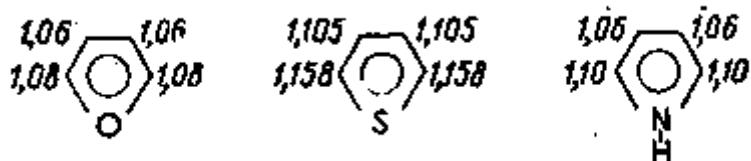
Bu formulalarda geterotsikl ichidagi halqachalar π -elektronli aromatik sokstetni bildiradi.

Haqiqatda esa bu geterotsikllar bir necha strukturalarning gibridi hisoblanadi. Furan va tiofen ham shularga o'xshash strukturalarning gibrid-laridir:

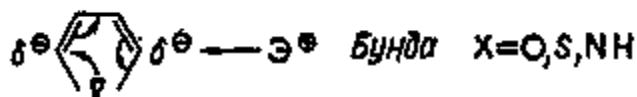


Geterotsikllar benzoldan farq qilib, ularda elektronlar bulu-tining zichligi bir tekisda tarqalmagan va dipol momentiga ega. Furanning dipol momenti 0,70 D ga, tiofenniki 0,55 D) ga, pirrolniki esa 1,80 D ga teng. Geteroatom dipolning musbat qutbi, geteroatom π -elektronlarini o'ziga tortgan geterotsiklning uglevodorod qismi esa uning manfiy qutbidir.

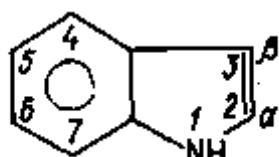
Besh a'zoli geterotsikllarda elektron bulutining zichligi geteroatomdan halqaga tomon siljigan bo'lib, α -holatda joylashgan uglerod atomlarida ko'proq to'planadi:



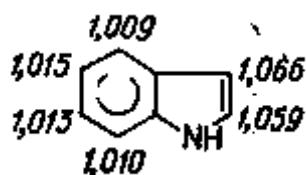
SHuning uchun ham elektrofil o'rin olish reaksiyalarida elektrofil agentlarining hujumi birinchi navbatda ana shu atomlarga qaratiladi, boshqacha aytganda, elektrofil o'rin olish reaksiyalari α -uglerod atomlarida oson boradi:



Benzol yadrosi bilan kondensatlangan bir geteroatomli besh a'zoli geterotsikllarning eng muhim vakillaridan biri indoldir:



Indol molekulasida elektron zichligi quyidagicha taqsimlangan:



Indolda r-holat eng maksimal elektron zichligiga ega. SHuning uchun ham uning reaksiyaga kirishish xususiyati yukori bo'lib, elektrofil agentlarning hujumi birinchi navbatda shu holatga qaratiladi.

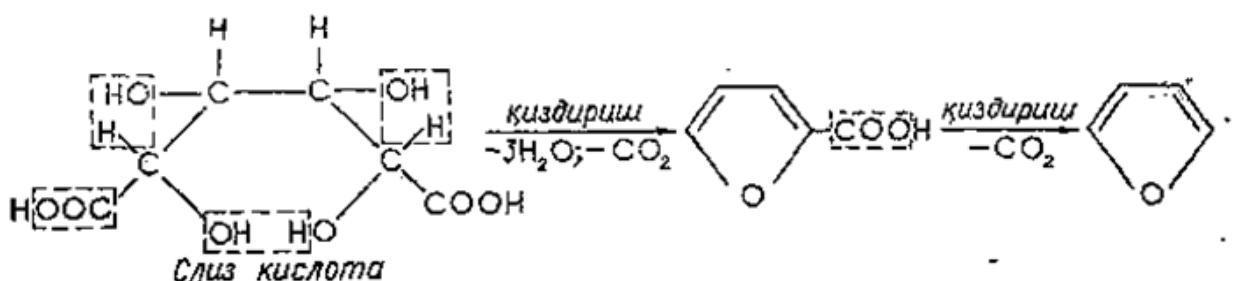
Laboratoriya ishlari

Asbob va idishlar: gaz o'tkazish nayi, 100 ml li stakan, suv hammomi, anilin atsetat bilan ho'llangan filtr qog'oz, gaz gorelkasi yoki spirt lampa, archa yog'oichi, shisha tayoqcha, probirkalar va probirka tutgich, ximiyaviy shtativ qisqichi bilan.

Reaktivlar: sliz kislota, kontsentrlangan xlorid kislota, toza haydalgan furfurol, fuksinsulfit kislota, kumush nitratning 2n eritmasi, ammiakning 2 n eritmasi, toza haydalgan anilin, etil spirt, toza haydalgan fenilgidrazin, kontsentrlangan sirka kislota, yog'och qipig'i, xlorid kislota (1:1) eritmasi, ammiakning kontsentrlangan eritmasi, kaliy nitratning 0,1 % li eritmasi, tozalanmagan benzol, izatin, kontsentrlangan sulfat

kislota, glitserin, natriy nitroprussidning 0,2 % li eritmasi, o'yuvchi natriyning 15 % li eritmasi, formalin, fenilglitsin, indigo, Bertole tuzining 5 % li eritmasi, o'yuvchi kaliy, o-nitrobenzoy aldegid, atseton, tutovchi sulfat kislota, vodorod peroksidning 5 % li eritmasi, kontsentrlangan nitrat kislota, sulfat kislotaning 2 n eritmasi, quruq temir (II)-sulfat, natriy gidrosulfit ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), ip-gazlama qiyqimi, o'yuvchi natriyning kontsentrlangan eritmasi.

Furanning olinishi va unga xos sifat reaksiya. Furan 31°S da qaynaydigan xloroform hidli rangsiz suyuqlik, suvda erimaydi. U, asosan, sliz kislotadan (galaktozaning oksidlanish mahsuloti) olinadi. Sliz kislota quruq haydalganda, avval pirosliz kislota hosil bo'ladi, so'ngra u dekarboksillanib furanga aylanadi:

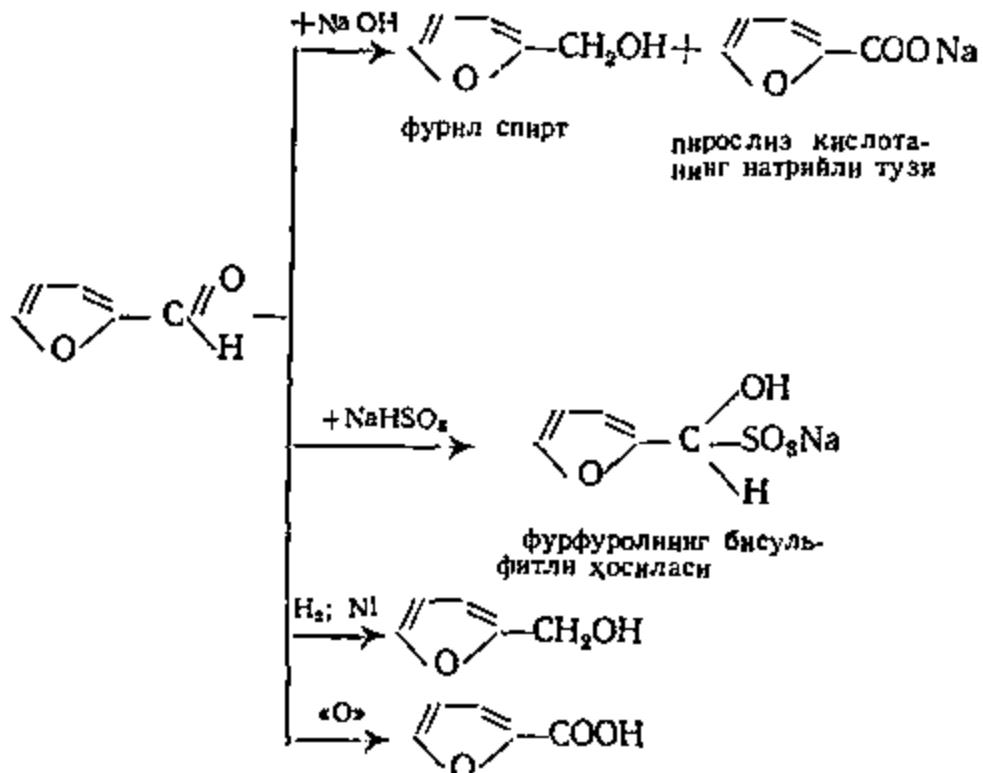


Furan bug'lari kontsentrlangan xlorid kislota bilan ho'llangan archa yog'ochini yashil rangga bo'yaydi.

Probirkaga 1,5—2 g sliz kislota soling va uning og'zini gaz o'tkazish nayi o'rnatilgan probka bilan berkitib gaz gorelkasi alangasida qizdirib, quruq haydang. Gaz chiqarish nayidan chiqqan furan bug'iga kontsentrlangan xlorid kislota bilan ho'llangan archa yog'ochini tuting. Bunda yog'och furan bug'i ta'sirida yashil rangga bo'yaladi.

Furfurolning xossalari. Furanning eng muhim hosilasi furfurolidir. U ximiyaviy xossalari jihatidan benzoy aldegidga uxshaydi.

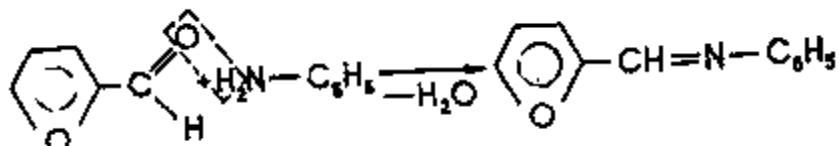
Furfurol kontsentrlangan ishqorlar ta'sirida Kannitsaro reaksiyasiga kirishib furil spirt va pirosliz kislota tuzining ekvimolekulyar aralashmasini hosil qiladi. Aldegidlar singari u ham bisulfitli hosila, oksim, fenilgidrazon, semikarbazon va gidrazon hosil qila oladi. Furfurol qaytarilganda furil spirtga, oksidlanganda esa pirosliz kislotaga aylanadi:



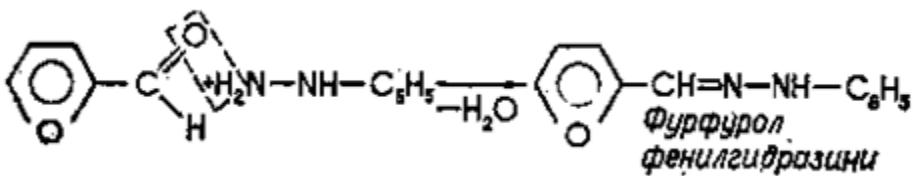
a) *furfurol bilan fuksinsulfit kislotaning o'zaro reaksiyasi.* Soat oynasi ustiga 4 tomchi fuksinsulfit kislota va 1 tomchi YAngi haydalgan furfurol tomizib, shisha tayoqcha bilan aralashtiring. Bir ozdan so'ng aralashma qizg'ish rangga bo'yaladi.

b) *furfurol bilan kumush ammiakatning o'zaro reaksiyasi.* Probirkaga kumush nitratning 0,2 n eritmasidan 1 ml va ammiakning 2 n eritmasidan shuncha mikdorda soling. Bunda kumush gidroksid cho'kmasi hosil bo'ladi. So'ngra ammiak eritmasidan yana 1 ml qo'shing va kumush kompleks tuzi $[\text{A}^{\wedge}(\text{BIN3})_2]^{\text{ON}}$ ning tiniq eritmasini hosil qiling. Kumush ammiakati eritmasiga yangi haydalgan furfurol eritmasidan 1 ml qo'shing. Bunda erkin holda kumush cho'kmaga tushadi.

v) *furfurol bilan anilining o'zaro reaksiyasi.* Probirkaga 1 ml yangi haydalgan anilin, 0,5 ml kontsentrlangan xlorid kislota, 5 ml etil spirt va 0,5 ml furfurolning 5 ml etil spirtdag'i eritmasini soling. Reaksiyon aralashmani suv hammomida 5 minut davomida qizdiring. Eritma sovitilganda binafsha rangli kristallar ajralib chiqadi:

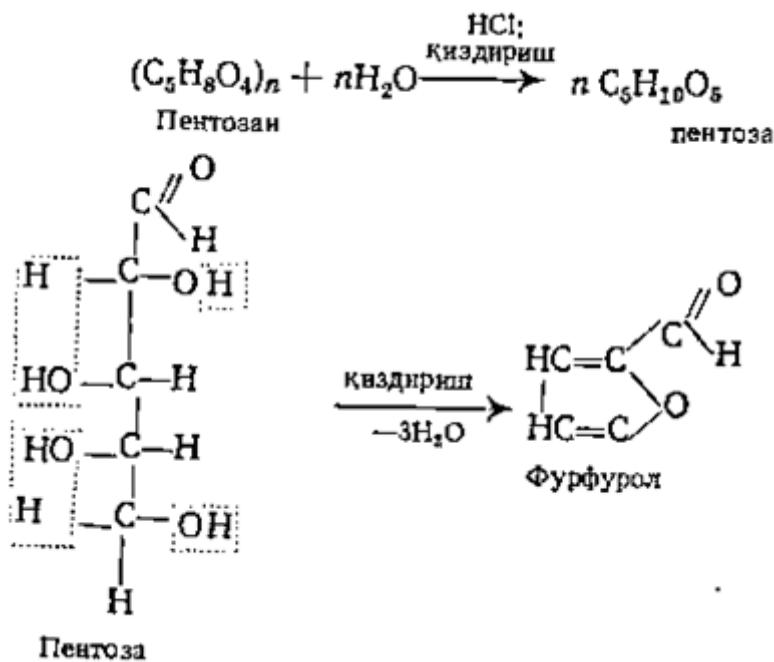


g) *Furfurol bilan "fenilgidrazinning o'zaro reaksiyasi.* Probirkada 0,5 ml yangi haydalgan fenilgidrazinni 10 ml kontsentrlangan sirka kislotada eriting va eritmani chayqatib turib unga yangi haydalgan furfuroldan 0,5 ml qo'shing. Bunda furfurol fenilgidrazeni cho'kmaga tushadi:



Furfurolning olinishi. Furfurol sanoat miqyosida yog'och, kepak va tarkibida pentozan saqlagan qishloq xo'jaligi chiqindilarini kislotali gidroliz qilib olinadi.

Probirkaning 1/5qismigacha quruq yog'och qipig'i soling va unga xlorid kislota (1:1) qo'shing (kislota qipiqa shimilib uni ko'mib tursin). So'ngra bir oz qaynating. Ajralib chiqayotgan furfurol bug'iga anilin atsetat Bilan ho'llangan filtr qog'ozni tuting. Bunda qog'oz qizil rangga bo'yaladi. Probirka og'zini gaz o'tkazish nayi o'rnatilgan probka bilan berkiting. Nayning ikkinchi uchini boshqa quruq probirkaga tushiring. qipiqli probirkani gaz gorelkasi alangasida qizdirib suyuqlikning bir necha tomchisini boshqa probirkaga haydang. Furfurol suv bug'i bilan haydaladi. Xaydalgan suyuqlikning o'ziga xos hidiga e'tibor bering. Bu suyuqlik anilin bilan reaksiyaga kirishadi:



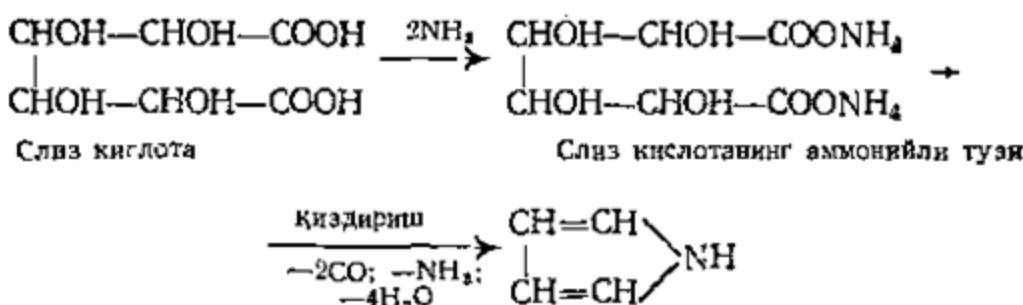
Tiofenga xos sifat reaksiya. Tiofen - 84°C da qaynaydigan, benzol hidli, rangsiz suyuqliq. U oz mikdorda toshko'mir smolasi tarkibida uchraydi. Toshko'mir smolasi haydalganda benzol bilan birga tiofen ham haydaladi. SHuning uchun ham toshko'mirdan olinadigan texnik benzolda qo'shimcha sifatida 0,5% ga yaqin tiofen bo'ladi.

Probirkada 1-2 ml tiofenli texnik benzolni shuncha miqdordagi kontsentrlangan sulfat kislota bilan aralashtiring. Aralashmaga izatinning 1-2 ta kristallchasini soling. Bunda izatin tiofen bilan kondensatlanib, indofenin deb ataladigan ko'k rangli bo'yokqa aylanadi. SHuning uchun probirkadagi eritma ko'k rangga bo'yaladi.

Pirrolning olinishi va unga xos sifat reaksiyasi. (Tajriba mo'rili shkafda o'tkaziladi) Pirrol - 130°C da qaynaydigan, suvda erimaydigan, rangsiz suyuqlik. U toshko'mir smolasi va suyak moyi (suyakni quruq haydab olinadi) tarkibida uchraydi.

Xlorid kislota Bilan ho'llangan archa yog'ochini pirrol bug'i qizil rangga bo'yagani uchun, unga pirrol (grekcha «pir» olov demakdir) deb nom berilgan.

Probirkaga sliz kislota kristallaridan bir nechta solib, unga ammiakning kontsentrlangan eritmasidan 4 tomchi tomizing va shisha tayoqcha yordamida yaxshilab aralashtiring. So'ngra aralashmaga 4 tomchi glitserin qo'shib, shisha tayoqcha bilan yana aralashtiring. Probirkani gaz gorelkasi alangasida extiyotlik bilan qizdiring. qizdirishni davom ettirib, kontsentrlangan xlorid kislota Bilan ho'llangan archa yog'ochini probirkaning yuqori qismiga tushiring. Reaksiya natijasida hosil bo'layotgan pirrol bug'lari archa yog'ochini qizil tusga bo'yaydi:



Indolga xos sifat reaksiyalar. Uchta probirkaga indolning issiq suvdagi eritmasidan 1 ml dan quying.

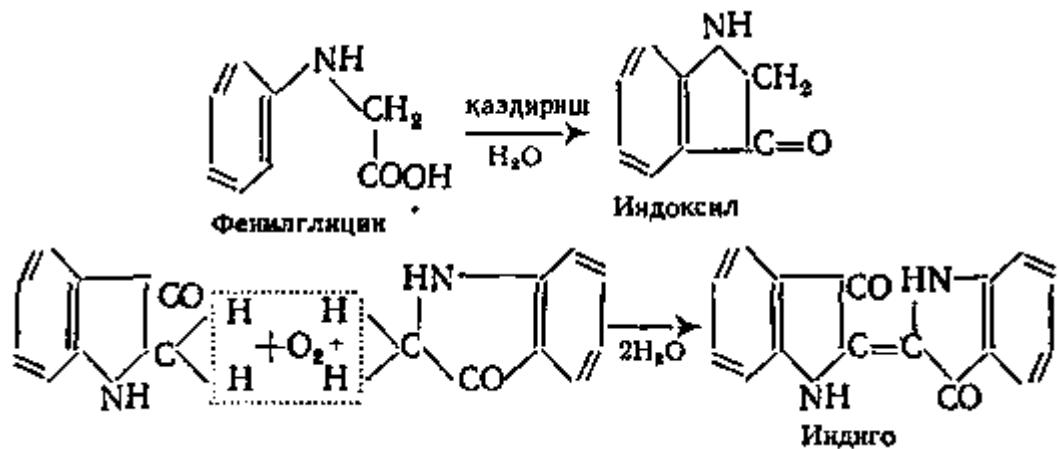
Birinchi probirkaga 1 ml suv solib, unga nitrat kislotaning 20% li eritmasidan 4—5 tomchi qo'shing va keyin kaliy nitritning 0,1% li eritmasidan 1 ml tomchilab quying. Nitrozoindolning qizil rangli cho'kmasi hosil bo'lishini kuzating.

Ikkinci probirkaga natriy nitroprussidning 0,2% li eritmasidan 1 ml quying va unga o'yuvchi natriyning 15% li eritmasidan 6—8 tomchi qo'shing. Bunda eritma binafsha rangga bo'yaladi.

Uchinchi probirkaga 0,5 ml formalin va kontsentrlangan sulfat kislotadan 5—6 tomchi qo'shing. Eritma binafsha rangga bo'yaladi.

Indigoning fenilglitsindan olinishi. Yuqori temperaturaga chidamli shishadan yasalgan probirkaga 0,5 g fenilglitsin bilan 1,2 g o'yuvchi kaliy soling va ularni shisha tayoqcha yordamida yaxshilab aralashtiring. Probirkaga og'zini bir uchi sal ingichka qilib cho'zilgan shisha nay o'rnatilgan yog'och probka bilan berkiting. Probirkani shtativga qiya holda joylashtiring va bir jinsli (qizg'ish sariq rangli) massa hosil bo'lgunicha qizdiring.

Probirkani bir oz sovitib unga 2 ml suv qo'shing va hosil bo'lgan aralashmani kichkina ximiyaviy stakanga quying. Bunda suyuqlik darhol ko'k rangga bo'yaladi:



Indigoning o-nitrobenzaldegid va atsetondan olinishi.

Probirkada 0,3 g o-nitrobenzoy aldegidni 2,5 ml suv va 4 ml atseton aralashmasida eriting. Hosil bo'lgan eritmaga o'yuvchi natriyning 5% li eritmasidan 5 ml tomchilatib qo'shing. O'yuvchi natriy eritmasining tushayotgan har bir tomchisi ta'sirida probirkadagi eritma avval sariq rangga bo'yaladi. Ishqor tomizishni davom ettirsak bu rang to'q. sariq rangga, so'ngra yashil va nihoyat ko'k rangga o'tadi. Bir ozdan so'ng indigoning yaltiroq kristallari cho'kmaga tushadi.

Indigoning xossalari. 1. Suvda eruvchanligi. Indigo ko'pgina erituvchilarda jumladan suvda ham erimaydi.

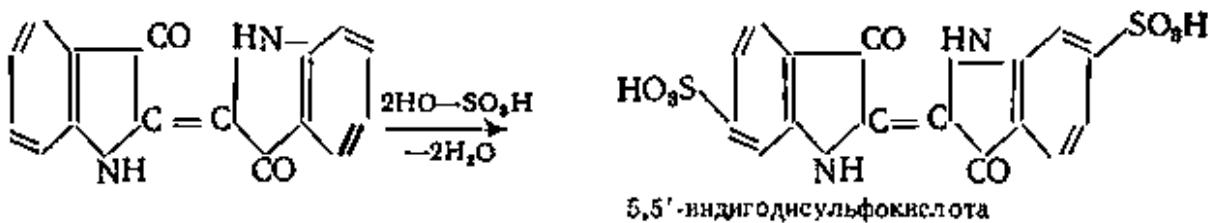
Probirkada 0,2-0,3 g indigo kukuniga 1 ml suv qo'shib, kuchli chayqating. So'ngra aralashmani gaz gorelkasi alangasida qizdiring. Hosil qilingan aralashmadan filtr qog'oz ustiga bir tomchi tomizing. Bunda rangsiz dog' hosil bo'lib, uning o'rtaida indigoning ko'k kukuni paydo bo'ladi.

2. Oksidlovchilar ta'siri. Probirkada 0,05 g indigoni 5 ml tutovchi sulfat kislotada eriting. Eritma sovigandan so'ng uni 5 ml suv quyilgan boshqa probirkaga ehtiyyotlik bilan quying.

So'ngra uchta probirkaga olib va ularning biriga bertole tuzining 5% li eritmasidan 5 ml, ikkinchisiga vodorod peroksidning 5% li eritmasidan 5 ml va uchinchisiga kontsentrlangan nitrat kislotadan 0,5 ml quying. Birinchi probirkaga indigoning sulfat kislotadagi eritmasidan 1 ml va suyultirilgan sulfat kislota eritmasidan 7,5 ml, ikkinchi probirkaga indigo eritmasidan 1 ml va 0,02 g temir (P)-sulfat tuzi kristallaridan, uchinchi probirkaga esa indigo eritmasidan 1 ml qo'shing. Bunda bertole tuzi va vodorod peroksid eritmalari solingan probirkalarda indigo eritmasi rangsizlanadi, nitrat kislotali uchinchi probirkadagi eritma esa sariq rangga bo'yaladi.

3. Indigoni sulfolash. Quruq probirkaga indigo kristallari dan bir nechta va 4-5 tomchi kontsentrlangan sulfat kislota soling. Bunda ko'k rangli aralashma hosil bo'ladi. Probirkani gaz gorelkasi alangasida aralashma qaynagunicha qizdiring. Eritma sovigandan so'ng unga 8-10 tomchi suv qo'shing va kuchli chayqating. Hosil qilingan eritmadan filtr qog'ozini bo'lakchasi ustiga 1 tomchi tomizing. Bunda och-ko'k rangli dog' hosil bo'ladi.

Indigodan farqli o'laroq, reaksiya natijasida hosil bo'lgan indigodisulfokislota sulfokislotalar kabi suvda yaxshi eriydi.

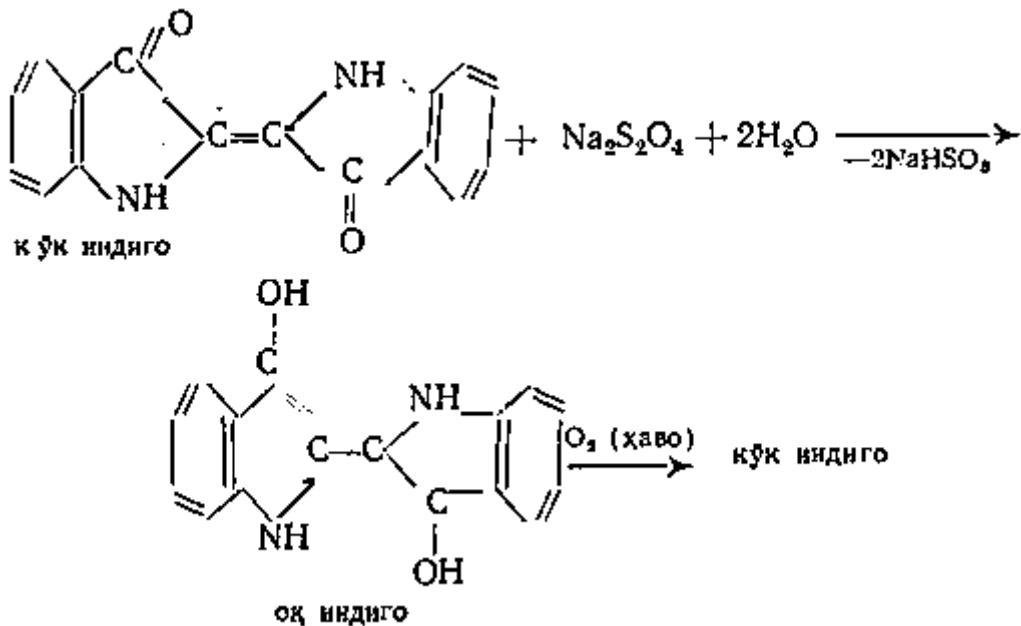


4. Indigo bilan «kubli» bo'yash. Indigo suvda va spirtda mutlaqo erimaganligi sababli u bilan to'qimalarni bevosita bo'yab bo'lmaydi.

Indigoni bo'yok, sifatida ishlatish uchun uni ishqorli eritmalarda natriygidrosulfit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{N}_2\text{O}$) Bilan qaytarib oq indigoga, ya'ni leykoindigoga aylantiriladi («kub» hosil qilinadi). Oq indigo molekulasida fenolga xos enol gidroksillar borligidan, u ishqorlarda oson eriydi. Oq indigoning ishqordagi rangsiz eritmasi shimdirlilgan gazlama havoda oson oksidlanib, ko'k rangga bo'yaladi. Bo'yashning bu usuli «kubli» bo'yash deb ataladi.

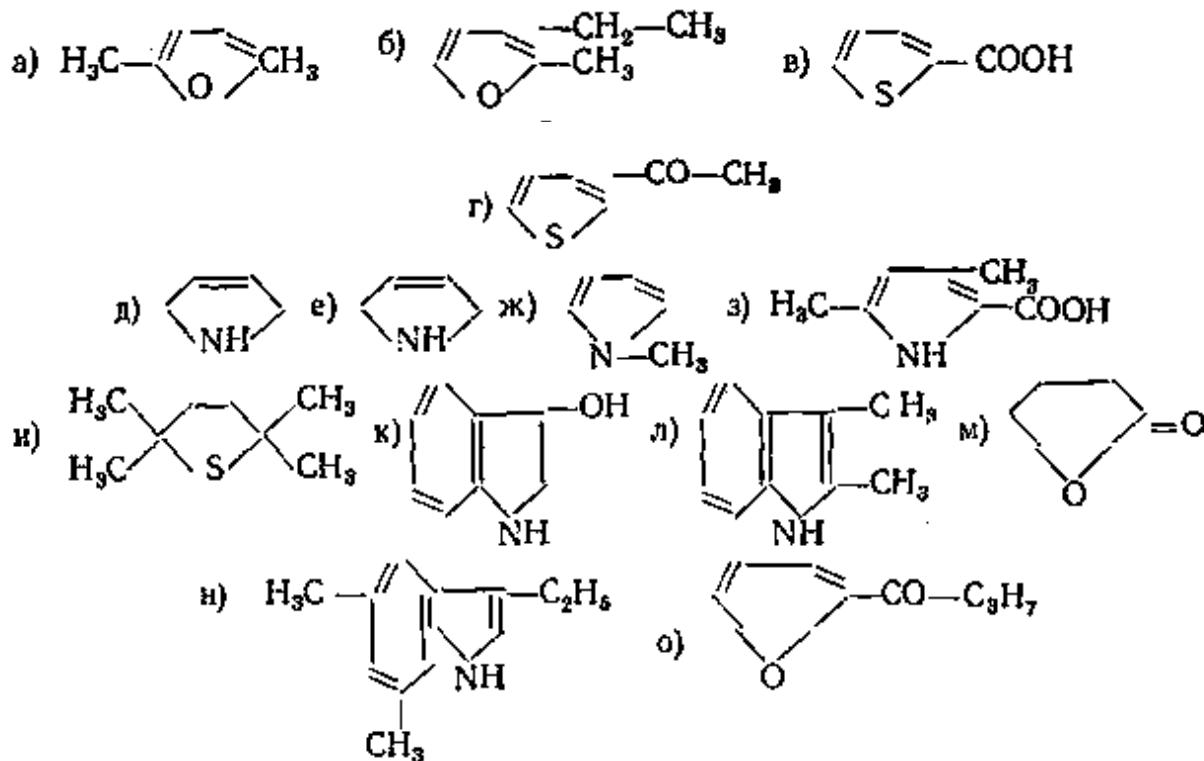
100 ml sig'imli stakanda 1 g indigo bilan 2-3 ml etil spirtni shisha tayoqcha yordamida aralashtiring. Hosil bo'lgan aralashmaga 50 ml suv qo'shing. So'ngra reaksiyon aralashmani $30-40^\circ\text{C}$ gacha qizdiring. SHu temperaturani saqlab turgan holda unga 1 g natriy gidrosulfit va 1,5 ml kontsentrlangan o'yuvchi natriy eritmasidan qo'shing. Bir necha minutdan so'ng (leykoindigo hosil bo'lganligi sababli) eritma sarg'ish-jigar rangga bo'yaladi. Havo kislороди ta'sirida eritma yuzasida yupqa indigo qavati hosil bo'ladi.

Bo'yash uchun stakandagi eritmaga ip-gazlama qiyqimini botiring va eritmani suv hammomida $50-60^\circ\text{C}$ da 10-15 minut qizdiring. So'ngra eritma shimdirlilgan qiyqimni siqib tashlang va uni shisha tayoqchaga yoyib quying. Gazlama havoda astasekin ko'k rangga bo'yaladi:



Masala va mashqlar

- Quyidagi birikmalarning nomini ayting:

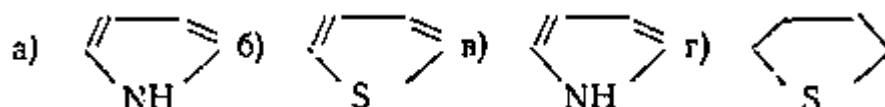


2. Quyidagi birikmalarning tuzilish formulalarini yozing:

- a) 2,5-dimetilfuran; b) 2,5-dimetil—2,5-dihidrofuran; v) a, a-dimetil-pirrol; g) 4-indolkarbon kislota; d) 2,2-difurirketon; e) 1,3,5-trimetil-pirrol; j) pirosliz kislotaning metil efiri; z) 5-xlor-2-metiltiofen; i) 2,5-dimetiltiofenkarbon-3-kislota; k) 5-metilfurankarbon-2-kislota; l) indolil-3-sirka kislota; m) pirrolin (2-pirrolidinkarbon kislota); n) 3-oksiindol β-indoksil).

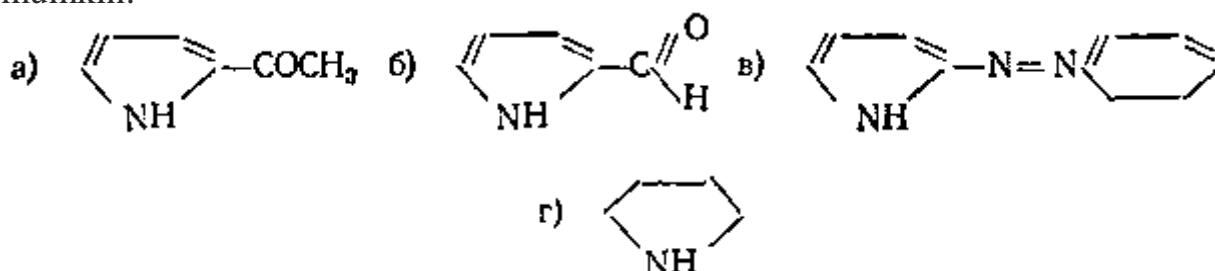
3. A. Qanday qilib furfuoldan furan olish mumkin?

B. Furandan quyidagi birikmalarni hosil qiling:



4. Pirrolning: a) atsetilen va ammiakdan; b) qahrabo dialdegid va ammiakdan; v) Al₂O₃ va ThO₂ ishtirokida 300°С da 1,4-butilin-diol va ammiakdan olinish reaksiyalari tenglamalarini yozing.

5. Qanday reaksiyalar yordamida pirroldan quyidagi birikmalarni hosil qilish mumkin:



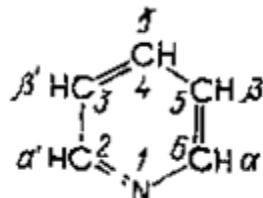
6. Indolni xlorlash, sulfolash va nitrolash reaksiyalari tenglamalarini yozing.

7. Elektrofil o'r'in olish reaksiyalariga kirishish xususiyati jihatidan tiofen benzol bilan furan oraligidagi holatni egal-laydi. Tiofenni xlorlash, sulfolash va atsillash reaksiyalari qanday sharoitda boradi?

8. Furanga vodorodning, galogenlarning va malein angidrid-ning birikish reaksiyalari tenglamalarini yozing.

BIR GETEROATOMLI OLTI A'ZOLI GETEROTSIKLAR

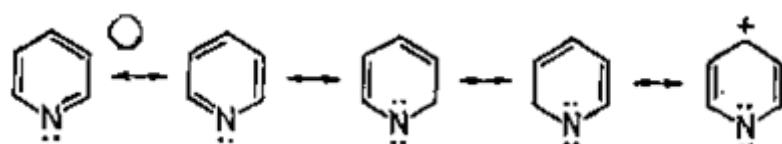
Piridin - bir geteroatomli olti a'zoli geterotsikllarning muhim vakilidir:



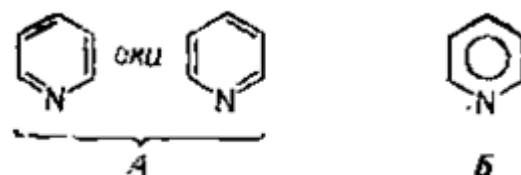
Tiofen, pirrol va furan singari piridin ham aromatik sekstetga ega bo'lib, xossalari jihatidan benzolga o'xshaydi. Piridin aromatik sekstetini hosil qilishda uglerod atomlari, shuningdeq azot atomi ham bittadan elektron beradi:



Piridin pirroldan farqli o'laroq, azot atomining erkin elektronlar jufti yadro π -elektronlarining aromatik sekstetini hosil qilishda ishtirok etmaydi. SHuning uchun ham piridin kuchsiz asos xossalari namoyon qiladi. Piridinning dipol momenti 2,11 V ga, rezonans energiyasi 23 kkal/mol ga teng. Azot uglerodga nisbatan elektrmanfiy bo'lgani uchun u yadroning elektron zichligini o'ziga tortadi va shu boisdan piridinda azot atomi dipolning manfiy qutbi (pirroldan farqi) xisoblanadi. Piridinni quyidagi strukturalarning gibridi deb qarash mumkin:



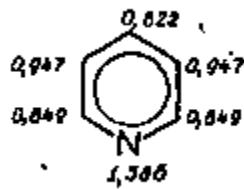
Odatda uning tuzilishi A yoki B formulalar bilan tasvirlanadi:



Piridin halqasi turli oltiburchak shaklida bo'lib, S-S bog'larning uzunligi benzoldagi S-S bog'larning uzunligiga yaqin:

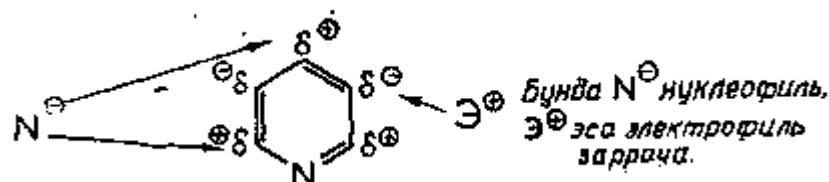


Piridin molekulasida elektron zichligi quyidagicha taqsimlangan:

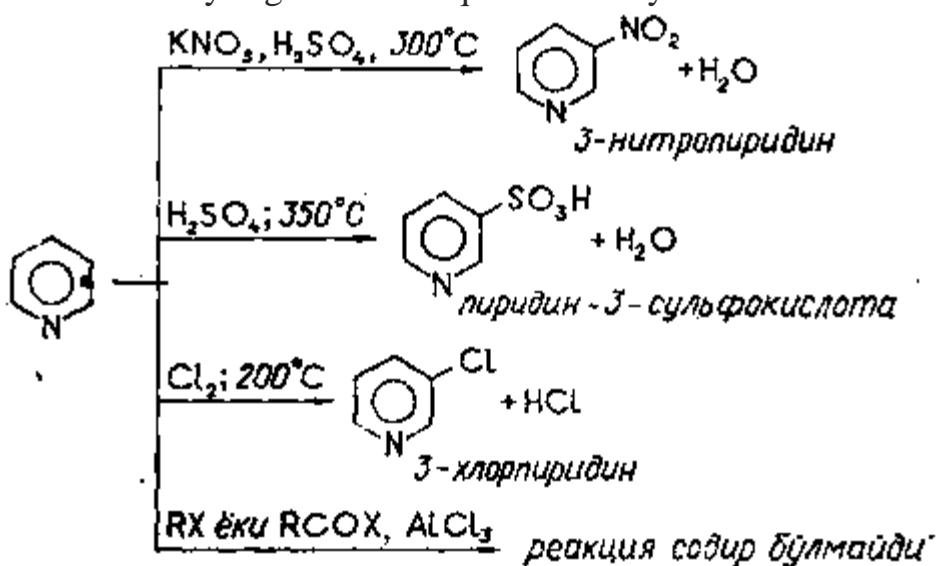


Azot yadro elektron zichligini o'ziga tortadi va natijada piridin uglerodlarining elektron zichligi benzol molekulasidagi uglerodlarning elektron zichligidan, ya'ni 1 dan kamayadi. SHuning uchun ham piridinning reaksiyalarga kirishish xususiyati benzolga nisbatan kuchsiz.

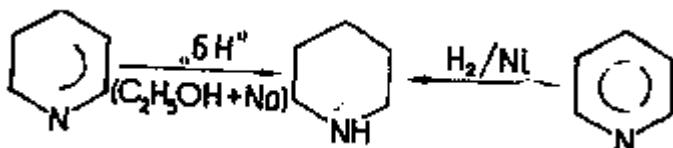
Piridindagi 3- va 5-uglerod atomlarida (β - va β' -xolatlarda) π -elektronlar zichligi birmuncha katta bulganidan elektrofil reagentlarning hujumi, asosan, shu atomlarga qaratiladi. 2-, 4- va 6-uglerod atomlarida (α -, α' -va γ -holatlarida) elektronlar zichligi eng kichik. SHuning uchun ham ular nukleofil o'rinni olish reaksiyalariga kirishish xususiyatiga ega:



Piridin elektrofil o'rinni olish reaksiyalariga benzolga nisbatan juda qiyin kirishadi. Fridel—Krafts reaksiyasiga esa mutlaqo kirishmaydi:

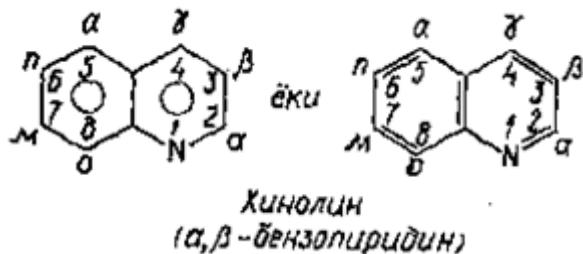


Piridin benzolga nisbatan oson qaytariladi:

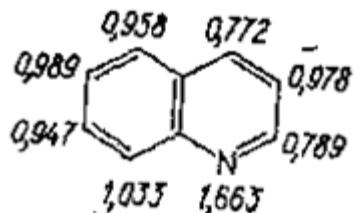


Piperidin – ikkilamchi amin xossalariiga ega bo'lgan va piridinka nisbatan asos xossasi kuchli birikma.

Benzol yadrosi bilan tutashgan birgeteroatomli geterotsiklik birikmalarni eng muhim vakili xinolindir:



Xinolin – 238^0S da qaynaydigan o'ziga xos o'tkir xidli kuchsiz uchlamchi asos. Uning molekulasida elektron zichligi quyidagicha taqsimlangan:



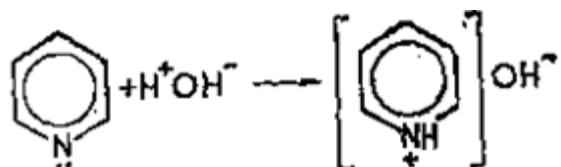
Benzol yadrosida elektron zichligi piridin yadrosidagiga nisbatan katta bo'lgan elektrofil reagentlar hujumi birinchi navbatda molekulaning benzol qismiga, nukleofil zarrachalarniki esa piridin qismiga qaratiladi. Nukleofil o'rinni olish reaksiyalari piridin yadrosining α -holatida juda oson boradi.

Laboratoriya ishlari

Asbob va idishlar: gaz gorelkasi yoki spirt lampa, shisha tayoqcha, pipetka, probirkalar va probirka tutqich.

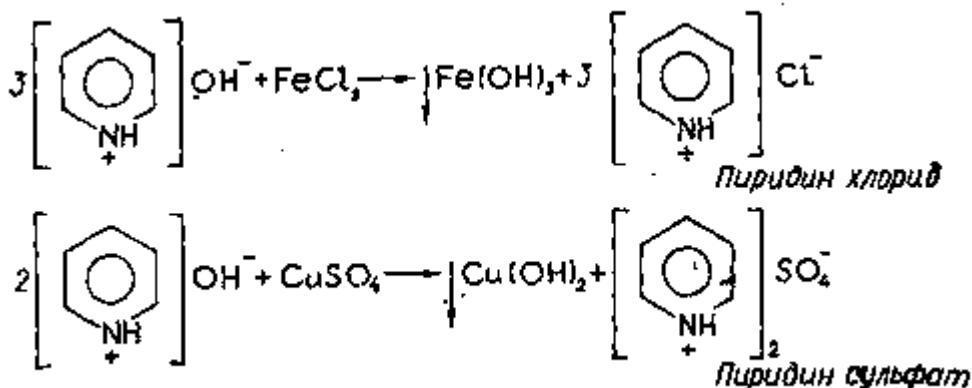
Reaktivlar: piridin, xinolin, temir (II)- xloridning 3% li eritmasi, kaliy permanganatning 2% va 0,1 N li eritmalar, kaliy bixromat, sulfat kislotaning 20% li eritmasi, pikrin kislotaning spirtdag'i to'yingan eritmasi, mis kuporosining 10% li eritmasi, o'yuvchi natriyning 2N eritmasi.

Piridinning suvda eruvchanligi, asos xossalari va sifat reaksiyasi. Probirkaga 0,5 ml piridin va 2,5-3 ml suv solib chayqating. Piridin suvda to'liq eriydi. Hosil qilingan eritmalar qizil lakmusli qog'ozga bir tomchi tomizing, lakmus qog'oz ko'karadi. CHunki piridin suv bilan ammoniy gidroksidga o'xshash asos hosil qiladi. SHu asos dissotsilanib o'zidan ON^- ionlarini ajratib chiqaradi.



Ikkita probirka oling va yuqorida hosil qilingan piridinning suvdagi eritmasini teng ikki qismiga bo'ling. Uning birinchi qismiga temir (SH)-xloridning 3% li eritmasidan

2-3 tomchi, ikkinchi qismiga esa mis kuporosining 10% li eritmasidan 8-10 ml qo'shing. Ikkala probirkada ham metall gidroksidlari cho'kmaga tushadi:



Mis (P)-gidroksid cho'kmasi hosil bo'lgan probirkaga mo'l miqdorda piridin qo'shing va cho'kmaning erishini kuzating.

Piridinning oksidlovchilarga munosabati. Piridin yadrosi kaliy bixromat, kaliy permanganat va nitrat kislota kabi kuchli oksidlovchilar ta'siriga chidamli. U termik jihatdan barqaror va aromatik xossalarni yakqol namoyon qiladi.

Ikkita probirkaga olib, ularga 0,5 ml dan piridin quying. Birinchi probirkaga kaliy permanganatning 2% li eritmasidan 2-3 ml va ikkinchisiga 2-2,5 ml xromli aralashma (0,5 g K₂S₂O₈ ni 2 ml 20% li N₂SO₄ dagi eritmasi) qo'shing.

Probirkalardagi aralashmalarni qaynaguncha qizdiring. Oksidlovchilar-ning rangi o'zgarmaydi.

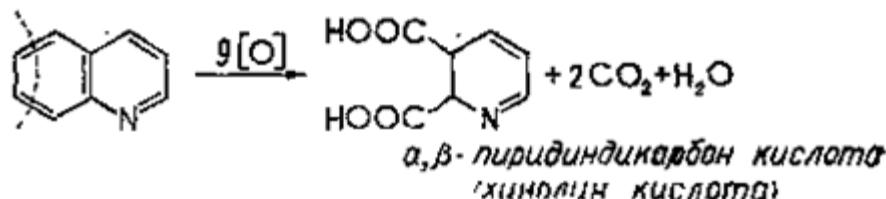
Piridin pikratining olinishi. Probirkaga pikrin kislotaning etil spirtdag'i kontsentrlangan eritmasidan 2 ml quying va unga piridinning suvdagi eritmasidan 0,5 ml qushing. So'ngra aralashmani kuchli chayqating. 5-10 minutdan so'ng pikrat kristallari cho'kmaga tusha boshlaydi. Agar probirkaga yana bir necha tomchi piridin qo'shilsa hosil bo'lgan pikrat cho'kmasi erib ketadi.

Xinolining xossalari. Xinolining suvda eruvchanligi. Xinolin suvda piridiiga nisbatan yomon eriydigan, o'ziga xos hidli, suvdan og'ir suyuqlik

Probirkaga 0,5 ml xinolin bilan 2-3 ml suv soling. So'ngra probirkani chayqating. Bunda xinolin to'liq erimaydi. Hosil qilingan emulsiyani bir oz tinch qoldiring. So'ngra xinolining suvdagi eritmasini pipetka yordamida boshqa probirkaga soling va keyingi tajriba uchun saqlab quying.

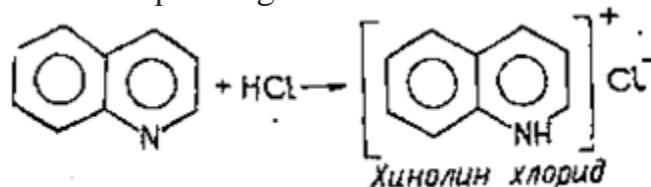
Xinolina oksidlovchilarining ta'siri. Xinolin molekulasiagi piridin yadrosi benzol yadrosiga nisbatan oksidlovchilar ta'siriga chidamli. SHuning uchun xinolin kaliy permanganat eritmasi bilan oksidlanganda benzol yadrosi parchalanadi va α, β-piridindikarbon kislota (xinolin kislota) hosil bo'ladi.

Probirkaga xinolining avvalgi tajribada hosil qilingan suvdagi eritmasidan 2-3 tomchi, kaliy permanganatning 0,1 N li eritmasidan 2-3 tomchi va sodaning 2 n li eritmasidan 2-3 tomchi soling. Aralashmani gaz gorelkasi alangasida qizdiring. Bunda binafsha rangli eritma rangsizlanadi:

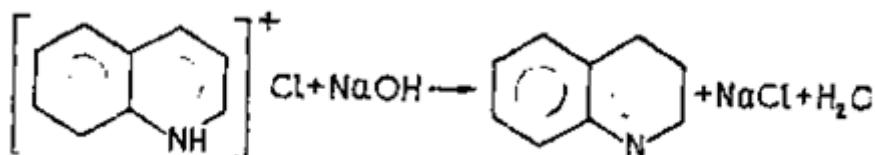


Xinolining asos xossalari. Xinolin piridinga nisbatan kuchsiz asosdir. U kuchli kislotalar bilan reaksiyaga kirishib, suvda yaxshi eriydigan tuzlar hosil qiladi. Bu tuzlar ishqorlar ta'sirida parchalanadi.

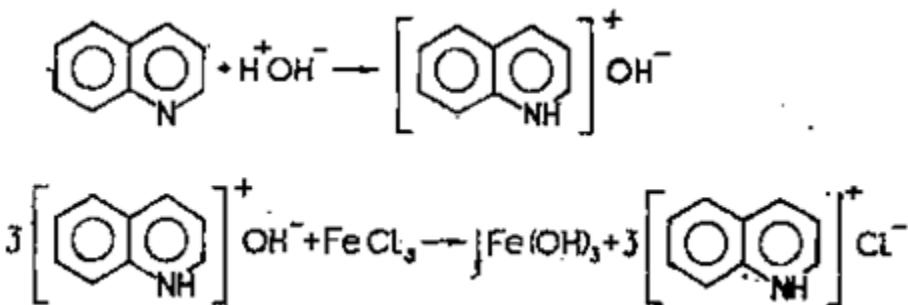
Pirobirkaga 0,5 ml xinolin, 1 ml suv solib va xinolin eriguncha tomchilatib kontsentrlangan xlorid kislota qo'shing. Bunda xinolin xlorid tuzi hosil bo'ladi:



Xinolin xlorid tuzi eritmasiga o'yuvchi natriyning 2N li eritmasidan 0,5 -1 ml qo'shing. Bunda tuz parchalanadi probirka tubida erkin holdagi xinolining og'ir tomchisi ajralib qoladi:



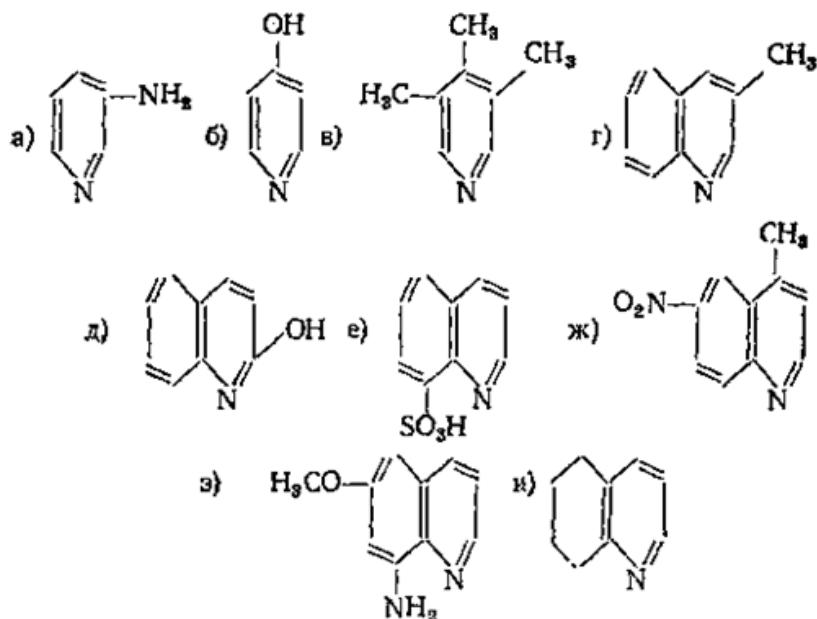
4. Xinolin va temir(SH)-xloridning o'zaro reaksiyasi. Probirkada 0,5 ml xinolinni 10 ml suvda eriting va hosil bo'lgan eritmaga temir (SH)-xloridning 3% li eritmasidan tomchilatib qo'shing. Bunda temir (SH)-gidroksid cho'kmasi hosil bo'ladi:



5. Xinolin pikratining olinishi. Probirkaga xinolin eritmasidan 0,5 ml quying va unga pikrin kislotaning to'yingan eritmasidan 1 ml qo'shing. Bunda xinolin pikrati cho'kmaga tushadi. Bu reaksiyada xinolin asos xossalari namoyon qiladi.

Masala va mashqlar

1. Quyidagi birikmalarning nomini ayting:



2. Quyidagi birikmalarning tuzilish formulalarini yozing:

- a) β -okskipiridin; b) α -brompiridin; v) γ -aminopiridin; g)piridinkarbon (izonikotin) kislota; d) α , β' -dimetilpiridin, e) N, α , α' -trimetilpiperidin, j) 2-metil-5-etylpiridin; z) 4-metilxinolin (lepidin); i) 2,3,4-trimetilxinolin.

3. Quyidagi birikmalardan piridin yoki uning hosilalarini hosil qilish reaksiyalari tenglamalarini yozing:

- a) atsetilen va tsianid kislotadan; b) nikel ishtirokida ammiak va atsetilendan; v) akrolein va ammiak, g) ammiak va sirkal aldegiddan.

4. Quyidagi o'zgarishlarni amalga oshiring va to'liq ximiyaviy reaksiya tenglamasini yozing:



5. Piridindan α -okskipiridin va α -aminopiridin hosil qiling.

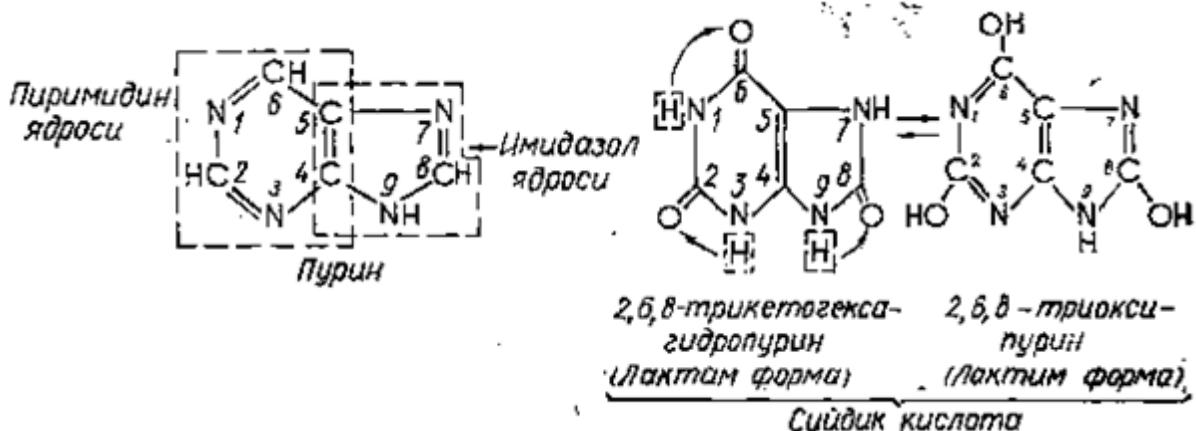
6. Piperidin bilan NS1, NNO₂, (SN₃SO)₂O, S₆N₅SOS1 va SN₃I o'rtasida boradigan reaksiyalar tenglamalarini yozing.

7. Piridin bilan piperidinning asos xossalarni takqoslang.

8. Quyidagi birikmalarning oson nitrolanish tartibida joylashtiring: piridin, toluol, benzol, o-ksilol, m-dinitrobenzol, tiofen.

BIR NECHA GETEROATOMLI GETEROTSIKLAR

Siydik kislota bir necha geteroatomli geterotsiklik birikma. U purinning muhim hosilalaridan biri hisoblanadi. Purin tarkibidagi pirimidin va imidazol halqalari kondensirlangan bo'ladi:



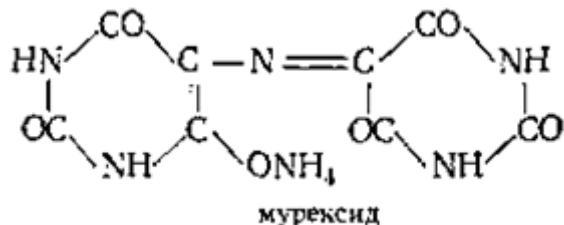
Siydik kislota rangsiz kristall bo'lib, suvda juda yomon eriydi. U hayvonlar organizmida azot almashinuvining oxirgi mahsuloti hisoblanadi va siydik bilan organizmdan tashqariga chiqariladi. Qush va sudralib yuruvchilar chiqindisining asosiy qismini siydik kislota tashkil etadi. Ilonlar chiqindisida esa uning mikdori 90% gacha etadi.

Laboratoriya ishlari

Asbob va idishlar: katta- kichik chini kosachalar, suv hammomi, gaz -gorelkasi va spirt lampa, Kipp apparati, probirkalar va probirka tutqich.

Reaktivlar: siydik kislota, kontsentrlangan nitrat kislota, o'yuvchi natriyning 2n va 5 % li eritmalari, o'yuvchi kaliyning 5 % li eritmasi, kontsentrlangan sulfat kislota, texnik benzol, ammoniy sulfatning tuyingan eritmasi, ammiakning kontsentrlangan va 2 n eritmalari, kumush nitratning 0,2n eritmasi, Feling suyuqligi.

Siydik kislotaga xos sifat reaksiyalar. Siydik kislota nitrat kislota ta'sirida oksidlanganda rangli mahsulotlar aralashmasini hosil qiladi. Bu rangli aralashmaga ammiak yoki ishqor ta'sir ettirilganda purpur kislotaning rangli tuzlari hosil buladi. Purpur kislotaning ammoniyli tuzi **mureksid** deb ataladi. CHunki uning rangi **Mirex** avlodiga mansub bulgan mollyuskalardan tayyorlanadigan antik purpur (6,6-dibromindigo) rangiga o'xshaydi:



Uchta chinni kosacha olib, ularning har qaysisiga 0,20—0,25 g dan siydik kislota soling va 1 ml dan kontsentrlangan nitrat kislota qo'shing. Reaksiyon

aralashmalarni mo'rili shkafda qaynab turgan suv hammomida yoki to'r ustiga qo'yib gaz gorelkasining kuchsiz alangasidan ehtiyotlik bilan pushti rangli quruq qoldiq hosil bo'lgunicha qizdiring.

Sovigandan sO'ng birinchi kosachadagi qoldiqqa ammiakning kontsentrlangan eritmasidan 1-2 ml qo'shing. Bunda binafsha rangli aralashma hosil bo'ladi. Ikkinchchi kosachadagi qoldiqqa o'yuvchi natriyning yoki o'yuvchi kaliyning 5% li eritmasidan 1-2 ml qo'shing. Ko'kish rangli aralashma paydo bo'ladi. Uchinchi kosachadagi qoldiqqa 1-2 ml kontsentrlangan sulfat kislota va tarkibida tiofen bor texnik benzol qo'shing. Bunda ko'k rangli aralashma paydo bo'ladi. Bu eritma qizdirilganda benzol va tiofen bug'lanib ko'k rang yo'qoladi. Benzol qo'shilsa ko'k rang yana paydo bo'ladi.

Siydik kislota tuzlari. Siydik kislota qizdirilganda ham suvda yomon eriydigan, juda kuchsiz kislota. Uning molekulasi (enol formasida) faqat ikkita gidroksil gruppating vodorod atomlari harakatchan bo'lib, metalga almashina oladi. SHuning uchun ham siydik kislota ishqorlarda erib o'rta (ikki vodorodi almashingan) tuzlarni hosil qiladi. Siydik kislotaning bir vodorodi almashingan nordon tuzlari (masalan, nordon ammoniyli, natriyli va kaliyli tuzlari) suvda yomon eriydi.

Siydik kislota tuzlari uratlar deb ataladi.

1. Probirkaga ozgina siydik kislotani 2-3 ml suv bilan aralashtiring. Siydik kislotaning xona temperaturasida ham qizdirilganda ham suvda yomon erishini kuzating. Aralashmani soviting va unga siydik kislota to'liq erigunicha tomchilatib o'yuvchi natriyning 2N eritmasidan qo'shing. Bunda siydik kislotaning suvda yaxshi eriydigan o'rta natriyli tuzi hosil bo'ladi.

Tuz eritmasini ikki qismga bo'ling.

2. Birinchi qismiga kipp apparatidan karbonat angidrid yuboring. Ma'lum vaqtadan so'ng siydik kislotaning suvda yomon eriydigan nordon natriyli tuzining cho'kmasi ajraladi.

Bu tajribada siydik kislota tuzlari haqiqiy tuzlar emas. Balki fenolyatlarga o'xshash enolyatlar ekanligini ko'rsatadi. CHunki fenolyatlar singari siydik kislota enolyatlari ham kuchsiz karbonat kislota ta'sirida parchalanadi. Demak, siydik kislota karbonat kislotadan ham kuchsiz ekan.

3. Ikkinchchi qismiga ammoniy sulfatning to'yungan eritmasidan bir necha tomchi qo'shing. Bunda siydik kislotaning suvda yomon eriydigan nordon ammoniyli tuzining oq cho'kmasi hosil bo'ladi.

CHo'kmani eritmagan holda unga xlorid kislotaning 2N eritmasidan 2-3 ml qo'shing. Bunda tuz qisman eriydi va siydik kislota kristallari ajralib chiqadi.

Siydik kislotaning qaytaruvchilik xossalari. Siydik kislota ishqor eritmalarida qaytaruvchi xossalarni namoyon qiladi. U mis va kumush oksidlarini qaytaradi.

Probirkada ozroq siydik kislotani 2-3 ml 2N li o'yuvchi natriy eritmasida eritib, o'rta natriyli tuz hosil qiling. Boshqa probirkaga kumush nitratning 0,2N eritmasidan 3 tomchi soling va unga rangsiz tiniq eritma hosil bo'lguncha ammoniy gidroksining 2N li eritmasidan 9—12 tomchi qo'shing. Tayyorlangan eritmaga siydik kislotaning

o’rta natriyli tuzi eritmasidan 5—6 tomchi qo’shing. Bunda kumush metalining qora cho’kmasi ajralib chiqadi.

Siydik kislota o’rta natriyli tuzi eritmasining qolgan qismiga shuncha hajm Feling suyuqligi qo’shing va aralashmani 2—3 minut qaynating. Bunda mis (I)-oksidning qizil cho’kmasi hosil bo’uladi.

Masala va mashqlar

1. Diazometan bilan atsetilenning o’zaro reaksiyasidan pirazol hosil bo’lish reaksiyasi tenglamasini yozing.
2. Atsetilatsetonga gidrazin ta’sir ettirib 3,5-dimetilpirazol hosil qilish reaksiyasi tenglamasini yozing.
3. Diazosirka efir bilan etilen o’zaro reaksiyaga kirishganda qanday birikma hosil bo’ladi?
4. Pirazol ajralib chiqish vaqtidagi vodorod (natriy va etil spirt) bilan qaytarilganda pirazolin hosil bo’ladi. Reaksiya tenglamasini yozing.
5. Quyidagi birikmalarning tuzilish formulalarini yozing: a) pirazolidin; b) 4-aminopirazol; v) 2,6-dioksipirimidin (uratsil); g) 5-metil-2,6-dioksipirimidin (timin); d) 6-amino-2-oksi-pirimidin (tsitozin); e) 2-amino-6-okspurin (guanin); j) 2-metiladenin.
6. 1,2-dibrometanga ammiak ta’sir ettirib piperazin hosil qiling.

Ayrim reaktivlarning tayyorlanishi

1. Ammoniy sulfatning suvdagi to‘yingan eritmasi. 46 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ni 100 ml suvda 100°C da eritiladi. Eritma xona haroratigacha sovitilganda kristallarning bir qismi cho‘kmaga tushadi.

2. Bromning uglerod (IV)-xloriddagi eritmasi. Mo‘rili shkafda kolbaga 5 ml suyuq brom quyiladi va unga chayqatib turgan holda ehtiyyotlik bilan 95 ml uglerod (IV)-xlorid qo‘shiladi.

3. Bromli suv (bromning suvdagi to‘yingan eritmasi). Bromning suvdagi to‘yingan eritmasining 1 litrida 28-30 g (10 ml ga yaqin) brom bo‘ladi. Bromli suv eritmasini tayyorlayotganda idish ostida ozgina miqdorda suyuq brom qolishi kerak. Shuning uchun ham 1 l eritmaga 12-13 ml brom olinadi. Idishning hajmi tayyorlanadigan eritmaning hajmiga nisbatan 3 marta katta bo‘lishi kerak (chayqatilganda to‘kilib ketmasligi uchun).

Tayyorlangan eritma og‘zi shliflangan idishda mo‘rili shkaf ostida saqlanadi. Brom bug‘i zaharli. Shuning uchun ham bromni o‘lchash va uni eritish ishlari mo‘rili shkaf ostida bajarilishi kerak.

4. Yodning kaliy yodiddagi eritmasi. 6 ml suvda 6 g kaliy yodid eritiladi va unga 2 g yod kristallari qo‘shiladi. Yod erib bo‘lgach, suv qo‘shib eritma hajmi 100 ml ga etkaziladi.

5. Yodning spirtdagisi 0,05% li eritmasi. Stakanda 0,5 g yod 10 ml etil spirtda eritiladi. So‘ngra hosil bo‘lgan eritmaning hajmini 1 l ga etkazish uchun unga etil spirt qo‘shiladi.

6. Yod-kraxmalli qog‘oz. 0,5 g kartoshka kraxmali 5-8 ml sovuq suv bilan aralashtiriladi va uni 100 ml qaynab turgan suvgaga quyiladi. So‘ngra bir jinsli kleyster hosil bo‘lgunicha qaynatiladi. Kleyster sovigandan so‘ng 0,5 g KI ni bir necha ml suvda eritib qo‘shiladi. Tayyorlangan eritma filtr qog‘oz lentasiga shimdiriladi va havoda quritiladi. Yod-kraxmalli qog‘oz qopqog‘i zich berkitiladigan idishlarda saqlanadi.

7. Kraxmal kleysterining 2% li eritmasi. Sotuvdagi kraxmal tarkibida doimo suvda eriydigan qo‘sishimcha moddalar bo‘ladi. Shu qo‘sishimchalardan tozalash uchun kraxmal suv bilan yuviladi.

Propirkada 2 g kraxmalga 10 ml suv solinadi va chayqatiladi. Aralashma bir oz tindiriladi va suv to‘kib tashlanadi. So‘ngra yana 10 ml suv qo‘sib chayqatiladi va bir oz tindirib suv to‘kib tashlanadi. Probirkadagi kraxmalga yana 10 ml suv qo‘sib aralashma chayqatiladi va u 10 ml qaynab turgan suvga quyiladi. tiniq kraxmal kleysteri hosil bo‘ladi.

8. Kumush oksidning ammiakdagi eritmasi. Probirkaga kumush nitratning 1% li eritmasidan 3-5 ml solinadi va chayqatib turgan holda hosil bo‘lgan kumush gidroksid cho‘kmasi erib ketgunicha dastlab unga ammiakning 10% li eritmasidan tomchilab qo‘siladi. Bunda kumush ammiakli kompleks hosil bo‘ladi. Tayyorlangan eritmani uzoq muddat saqlash mumkin emas. Chunki kumush ammiakat asta-sekin parchalanib, nam holida kuchli portlaydigan kumush nitrit hosil qiladi. Shuning uchun ham bu reaktiv bevosita tajribani boshlashdan avval kerakli miqdorda tayyorlanadi.

9. Milon reaktivi. Mo‘rili skafda 20 g simobni 30 ml konsentrangan ($\rho=1,40$ g/ml) nitrat kislotada eritiladi va eritma hajmi 100 ml ga yetgunicha suv qo‘siladi.

10. Mis (I)-xloridning ammiakdagi eritmasi. 1 g mis (I)-xlorid 5 ml konsentrangan xlorid kislotada eritiladi. So‘ngra unga 10 ml suv, 12-13 ml 25% li ammiak eritmasi (tushgan cho‘kma eriguncha) qo‘siladi va eritmaning hajmi 100 ml ga yetguncha suv bilan suyultiriladi. Eritmaning ko‘k rangi unda Cu^{2+} ionlari borligini ko‘rsatadi. Shuning uchun ham sal qizdirilgan reaktivga rangsizlanguncha gidroksilamin xloridning 20% li eritmasidan tomchilab qo‘siladi. Eritmaning rangsizlanishi Cu^{2+} ning qaytarilib Cu^+ ga aylanganligini ko‘rsatadi.

11. Suvsiz natriy atsetat. Natriy atsetat kristallari chinni kosachada sim to‘r ustida yoki quritish shkafida $115-120^{\circ}\text{C}$ da qizdiriladi. Bunda tuz, avval, suyuqlanadi, so‘ngra asta-sekin suvini yo‘qotib yana qotadi. Hali sovimagان tuzni hovonchada maydalab kukun holiga keltiriladi va yana suyuqlanguncha qizdiriladi. So‘ngra tuzni shisha tayoqcha bilan aralashtirib turib sovitiladi va og‘zi yaxshi bekiladigan idishga solinadi.

12. O‘yuvchi kaliyning spirtdagi eritmasi. 40 g KOH ni 30 ml suvda eritib to‘yingan eritma tayyorlanadi. Shu eritmadan 2 ml olib 60

ml spirt bilan aralashtiriladi. Ishqorning spirtdagi eritmasi tajribadan bevosita avval tayyorlanadi. Chunki u ko‘p turganda sarg‘ayadi va smolalanadi.

13. **Feling suyuqligi.** a) 100 ml suvda 1,8 g Segnet tuzi va 6 g o‘yuvchi natriy eritiladi. b) 100 ml suvda 3,5 g mis sulfat eritiladi. a va b eritmalari alohida idishlarda saqlanadi va ishlatilish oldidan baravar hajmda aralashtiriladi. Feling suyuqligini uzoq vaqt saqlash mumkin emas. Uni har bir laboratoriya ishidan avval kerakli miqdorda tayyorlash lozim.

14. **Xromli aralashma.** 40 ml suv bilan 10 ml konsentrangan sulfat kislota aralashtiriladi va unga eritma to‘yinguncha maydalangan kaliy bixromat eritiladi.

15. **Shveytser reaktivi.** 10 g mis (II)-sulfat kristallogidrati ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ni 200 ml suvda eritiladi va unga o‘yuvchi natriyning 2 n eritmasidan 100 ml qo‘shiladi. Mis (II)-gidroksidning hosil bo‘lgan cho‘kmasi Byuxner voronkasida filtrланади, sovuq suv bilan yuviladi va ammiakning 25% li eritmasida eritiladi.

Foydalanilgan adabiyotlar

1. Шоймардонов Р.А., Абдусаматов А.А., Содиқов Б., Искандаров С.И. Органик химиядан практикум.- Т.: Ўқитувчи- 1982.- 334 б.
2. Р.А. Шоймардонов, Органик кимёдан савол, масала ва машқлар, Ўқитувчи, Тошкент, 1996, 3676.
3. Умаров М., Омонов Х, Йўлдошев О. Органик ва биологик химиядан амалий ишлар.- Т.:Ўқитувчи , 1994.-176 б.
4. Некрасов В.В. Руководство к малому практикуму по органической химии.-М.:Химия,1975.-328 с.
5. Ахмедов Қ.Н., Йўлдошев Ҳ.Й. Органик кимё усуллари. Т.: «Университет». 1998, 2003 й 1 ва 2-қисм.
6. Бочков А.Ф., Смит В.Н., Кейпл Р. «Органический синтез», «Наука и искусство» пер. с англ М.: «Мир», 2001. -573 с.
7. Практикум по органической химии; Синтез и идентификация органических соединений. Под. Редакцией проф. О.Ф. Гинзбурга и А.А. Петрова-М.: Высшая школа, 1989.-318 с.
8. Р.А. Шоймардонов, Б.Х. Иботов, Органик кимёдан кўп босқичли синтезлар ва аралашмаларга оид масалалар ечиш, Бухоро, 2003, 123 б.

MUNDARIJA

| | |
|---|------------|
| So'zboshi | 5 |
| Organik kimyo laboratoriyasida ishlash qoidalari | 4 |
| Kimyoviy idishlar | 8 |
| Organik moddalarni tozalash usullari | 13 |
| Organik moddalarning muhim konstantalarini aniqlash | 28 |
| Organik moddalarning sifat va miqdor analizi | 32 |
| To`yingan uglevodorodlar | 35 |
| Alkenlar | 37 |
| Alkinlar | 40 |
| Alkadienlar va yuqori molekulyar birikmalar | 44 |
| Galogenalkanlarga xos reaksiyalar | 50 |
| Dinitrotsellyuloza sintezi | 55 |
| Etilatsetat sintezi | 56 |
| Etilbenzoat sintezi | 58 |
| Aldegid va ketonlar | 59 |
| To`yingan monokarbon kislotalar | 69 |
| Karbon kislotalarning hosilalar | 75 |
| To`yingan dikarbon kislotalar | 81 |
| To`yinmagan monokarbon kislotalar | 86 |
| Atsillash reaksiyalariga oid sintezlar | 90 |
| Atsetilsalisil kislota (aspirin) sintezi | 90 |
| Atsetanilid sintezi | 91 |
| Alifatik nitrobirikmalar | 92 |
| Alifatik aminlar | 97 |
| Gidroksikislotalar | 104 |
| Alderido- va ketonokislotalar. tautomeriya | 112 |
| Monosaxaridlar | 117 |
| Disaxaridlar | 131 |
| Polisaxaridlar | 135 |
| Aminokislotalar | 142 |
| Oqsillar | 148 |
| Benzol va uning gomologlari | 158 |
| Benzoy kislota sintezi (toluoldan olish) | 166 |
| Nitrobenzol sintezi | 167 |
| Sulfanil kislota sintezi | 169 |
| Benzol qatorining nitrohosilalari va sulfokislotalariga xos reaksiyalar: | 169 |

| | |
|---|-----|
| Fenollarga xos reaksiyalar | |
| Benzol qatori aldegid va ketonlariga xos reaksiyalar | 175 |
| Benzol qatorining karbon va gidroksikarbon kislotalariga xos reaksiyalar | 178 |
| Aromatik aminlarga xos reaksiyalar | 187 |
| Diazotirlash reaksiyalari | |
| β-naftoloranj sintezi | 192 |
| Geliantin sintezi | 192 |
| Tutash benzol yadroli aromatik uglevodorodlarga xos reaksiyalar | 193 |
| Bir geteroatomli besh a'zoli geterotsikllar | 199 |
| Bir geteroatomli olti a'zoli geterotsikllar | 209 |
| Bir necha geteroatomli geterotsikllar | 215 |
| Foydalanilgan adabiyotlar | 218 |

FUNKTSIONAL GURUXLARNING NOMLANISHI 1-jadval

| Formulasi | Nomi | formulasi | Nomi |
|---------------------|-----------------|--------------------|------------------|
| -NH ₂ | -amino | -SO ₂ H | -sul'fin kislota |
| -NHOH | -gidroksilamino | -SO ₃ H | -sul'fon kislota |
| -NH-NH ₂ | -gidrazino | -F | -ftor |
| -OH | -ol | -Cl | -xlor |
| -SH | -tiol | -Br | -brom |
| -CO- | -on | -I | -yod |
| -CS- | -tion | -NO | -nitrozo |
| -COH | -al' | -NO ₂ | -nitro |
| -CSH | -tial' | -N ₃ | -azido |
| -COOH | -kislota | | |