

**ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ ОЛИЙ ВА ЎРТА
МАХСУС ТАЪЛИМ ВАЗИРЛИГИ**

ФАРҒОНА ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ

Қўлёзма ҳуқуқида
УДК 66853

СИДДИҚОВА ЗУЛАЙХО

**ФЕНОЛЛАРНИНГ ИНДОФЕНОЛ РЕАКЦИЯСИ ВА
РЕАКЦИЯ МАХСУЛОТИ АСОСИДА БЎЁҚ БИРИКМАЛАРИ
СИНТЕЗИ**

5А 440403 Органик кимё мутахассислиги бўйича
магистр академик даражасини олиш учун

МАГИСТРЛИК ДИССЕРТАЦИЯСИ

Илмий раҳбар:
кимё фанлари номзоди,
доцент Н.И.Исмоилов

Фарғона 2012

МУНДАРИЖА

Кириш	3-5
I-боб. Адабиётлар шархи	6
1.1.Феноллар тузилиши, олиниш усуллари ва муҳим реакциялари	6-37
1.2. Гидроксиаренларда борадиган электрофил алмашилиш реакциялари	38-58
1.3. Фенол бирикмалар асосида азобўёқлар синтези	59-70
II-боб. Тажрибадан олинган натижалар тахлили	71-80
III-боб. Тажрибавий қисм	81
3.1. Либерман реакцияси	81
3.2. Фенолнинг индофенол реакцияси	81-83
3.3. Крезолнинг индофенол реакцияси	83-84
3.4. Реакция маҳсулотини ажратиш, тозалаш ва идентификацияси.....	85-95
3.5. Индофенолнинг ЮҚХ	95-97
3.6. Нитрозофенол синтези	98-99
3.7. п-Нитрозо-N, N-диметиланилин синтези	100
3.8. Индофеноллар асосида азобўёқлар синтези	101-102
Хулоса	103
Фойдаланилган адабиётлар	104-106

КИРИШ

Ўзбекистон Республикасининг таълим тизими истиқболи “Кадрлар тайёрлаш миллий дастури”да ўз ифодасини топган. “Кадрлар тайёрлаш миллий дастури” юксак умумий маданиятга касб-хунар маданиятига, ижтимоий ва фаолликка, сиёсий ҳамда ижтимоий ҳаётда тўғри йўл топа билиш маҳоратига эга бўлган, истиқбол вазифаларини илгари суриш ва ҳал этишга қодир кадрларнинг янги авлодни шакллантириш, шунингдек, ҳар томонлама камол топган жамиятда турмушга мослашган, таълим ва касб-хунар дастурларини пухта ўзлаштирган, жамият, давлат ва оила олдида ўз жавобгарлигини ҳис этадиган фуқароларни тарбиялашни назарда тутган педагогик ғояни илгари суради [1-2].

Ўзбекистонда жамият ривожининг ҳозирги босқичида юз бераётган ижтимоий-иқтисодий, маънавий-маърифий ўзгаришлар таълим соҳасини тубдан ислоҳ қилиш ривожланган демократик давлатлар даражасида юқори малакали кадрлар тайёрлаш ҳамда таълим - тарбия жараёнини такомиллаштириш орқали самарадорлигини оширишни тақозо қилмоқда.

Бугунги кунда таълим соҳасидаги асосий вазифа таълим ва кадрлар тайёрлаш тизимини жамиятда амалга оширилаётган янгиланиш, ривожланган ҳуқуқий – демократик давлат қурилиши жараёнига мослаш [3-6].

Демократик ва бозор муносабатларига асосланган жамият қуриш вазифаларини амалга оширишда уни жаҳон цивилизацияси талаблари даражасида шакллантиришда кимёвий таълим, кимё саноати ва кимёвий тадқиқотларнинг аҳамияти беқиёсдир.

Ўзбекистон бугунги кунда ўзининг кимё саноатига, кимё тадқиқот институтларига ва кимёвий таълим яхши йўлга қўйилган университетларига эга мустақил мамлакат ҳисобланади. Ўзбек кимёгарлари мустақиллик йилларида ватанимиз иқтисодиётини ривожлантириш учун муҳим бўлган муаммоларни ҳал қилишга ўз илмий йўналишларини қаратдилар.

Ўзбекистонда органик кимё бўйича дастлабки тадқиқотлар ўтган асрнинг 20 йилларида бошланган эди.

Бугунги кунда Ўзбекистон Марказий Осиёда кимё фани ва саноати энг ривожланган мамлакатлардан бири ҳисобланади.

Ўзбекистонда кимё бўйича олиб борилаётган тадқиқотлар орасида органик синтезга доир ишлар етакчи ўринни эгаллайди.

Айниқса республикада пестицидлар синтези, уларни зарарсиз ассортиментини чиқаришни йўлга қўйиш долзарб муаммо саналади. Янги пестицид препаратлар инсон, флора ва фауна учун кам зарарли бўлиши керак. Кейинги йилларда олиб борилаётган тадқиқотлар эффектив ва персистент бўлмаган пестицидлар кўпроқ кислота амидлари, анилидлар, мочевина ҳосилалари, феноллар ва уларнинг эфирлари, гетероциклик бирикмалар ичидан топилаётганлигини кўрсатмоқда [7-15].

Фарғона давлат университети кимё кафедрасида илмий йўналишларидан бири ҳам феноллар ва уларнинг эфирлари асосида янги пестицидлар ўсиш регуляторлари ва бўёқ моддалар синтезидир.

Айни магистрлик иши фенолларнинг индофенол реакцияси ва реакция маҳсулоти асосида бўёқ бирикмалар синтезига бағишланган. Фенолларнинг индофенол реакцияси илмий адабиётларда фенол бирикмалар учун сифат реакция сифатида ўтказилади [16].

Аммо реакция маҳсулоти ажратиб олиниб структуравий таҳлил қилинмайди.

Биз айни магистрлик диссертацияда фенол бирикмаларни индофенол реакциялари маҳсулотларини ажратиш, идентификация қилиш ва улар асосида янги бўёқ бирикмалар синтез қилишни мақсад қилиб қўйдик.

Фенол бирикмалар учун энг сезгир реакция Либерман реакциясидир. Реакция натижасида ҳосил бўлган *p*-нитрозофенол *p*-бензлхинон монооксимга осон айланади, яъни тоутомер ўзгариш боис осон изомерланади. *p*-Бензохинон монооксими концентрик сульфат кислота

таъсирида орқитқча фенол билан конденсатланиб тўқ бўялган индофенолни ҳосил қилади.

Индофенол структурани тескари синтез ва спектрал усуллар билан исботланди.

Маълумки айрим феноллар диазобирикмалар билан ўзаро таъсирлашиб азобўёқлар ҳосил қилади. Индофенол структурани иккита фенол қисмида иккита бўш орто- ҳолат мавжуд. Шунинг учун ажратиб олинган индофенол тузилишига кўра азобирикиш реакциясига киришиши мумкин. Бунда струтуравий таҳлил янги тип азобўёқлар ҳосил бўлишини кўрсатяпти. Шунинг учун бир қатор азобўёқлар олиш реакциялари ҳам ўрганилди.

Янги синтез қилинган азобўёқ ажралиб олиб идентификация қилинди. Хуллас бизнинг фикримизча бу тадқиқотларни олиб бориш орқали хиноид ўринбосар феноллар синтезлаш ва улапр асосида янги тип азобўёқлар олиш мумкин бўлади.

МД кириш қисми, уч боб, хулоса ва тавсиялар, адабиётлар рўйхатидан иборат.

Кириш қисмида мавзуни долзарблиги, ишнинг мақсади, унинг илмий янгилиги ва амалий аҳамияти берилган.

I-бобда адабиётлар шарҳи берилган, унда феноллар уларда боралиган муҳим S_E реакициялар синтези шарҳи келтирилади.

II-боб эса, феноллар асосида олинадиган азобўёқлар синтези реакциялари тафсилоти ва натижалари таҳлили берилган.

III-боб экспериментал қисм бўлиб, хом ашё моддалар синтези, уларни тозалаш реакциялар тафсилоти ва натижалари, реакция маҳсулотини идентификацияси ва айрим реакциялари натижаларига бағишланган.

Диссертациянинг хулоса қисмида реакцияни ўрганиш натижалари асосида қилинган хулоса ва тавсиялар берилган.

Адабиётлар рўйхатида ишга тааллуқли инглиз, рус ва ўзбек тилидаги мақола, монография, дарслик ва бошқа адабиётлар тизими берилган.

I-боб. Адабиётлар шарҳи.

1.1. Феноллар тузилиши, олиниш усуллари **ва муҳим реакциялари.**

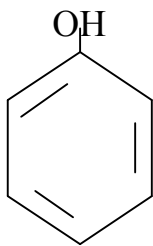
Феноллар ароматик углеводородларнинг гидроксилли ҳосиласи бўлиб, ароматик халқадаги бир ёки бир неча водород атомларини гидроксил гуруҳга алмашинишидан ҳосил бўлган моддалардир. [18]

Феноллар таркибидаги гидроксил гуруҳ сонига кўра, бир атомли, икки атомли, ўч атомли ва кўп атомлиларга бўлинади.

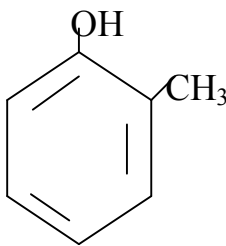
Бир атомли феноллар

Халқадаги битта водород атоми гидроксилга алмашган ароматик углеводородларнинг ҳосиласи бир атомли феноллар дейилади.

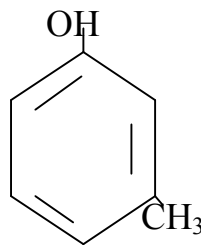
Феноллар кўпинча тарихий ном билан аталади. Шунингдек улар углеводород ёки фенол ҳосиласи сифатида ҳам номланади.



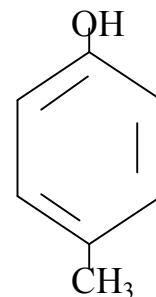
Фенол
(гидроксibenзол)



о-крезол
(2-метилфенол)



м-крезол
(3-метилфенол)



п-крезол
(4-метилфенол)

Олиниш усуллари

1).Тошкўмир смоласи ажратиб олиш. Тошкўмир смоласига ишқор таъсир қилинганда, феноллардан фенолятлар ҳосил бўлади, улар сувда яхши эрийди. Ажратиб олинган фенолятлар сульфат кислота билан ишланганда феноллар ва уларнинг гомологлари ажарлиб чиқади. Улар фракциялаб ҳайдаш йўли билан бир-биридан ажратилади. [19]

Схемаси:

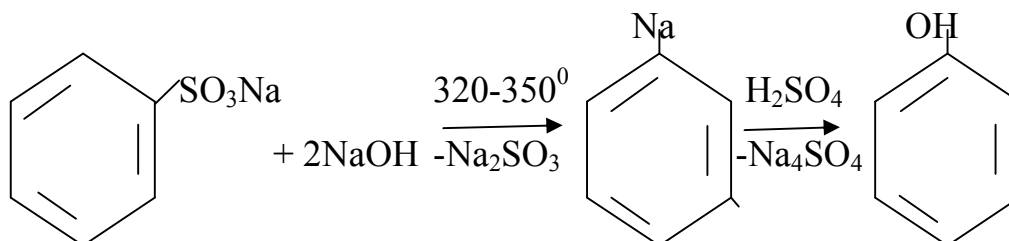
1. Тошқўмир смоласи + NaOH → Фенолятлар H_2SO_4 → Феноллар

Фракциялаб ҳайдаш

→	фенол
→	о,-м,-п- крезоллар
→	ксиленоллар в.х.к.

2. Ароматик сульфокислоталардан олиш.

Сульфокислоталарнинг тузлари ишқорлар билан суюқлантирилганда ва сўнггра кислота билан парчаланганда феноллар ҳосил бўлади.

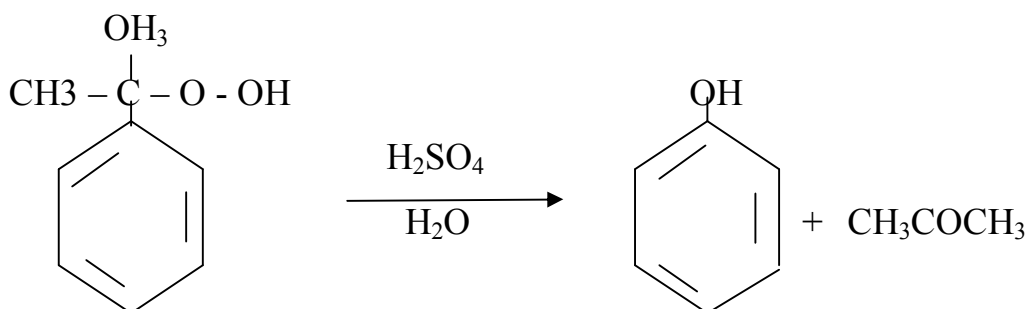


3. Нуклеофил ўрин алмашилиш реакцияси.

Бу саноатда кўп ишлатилади. Реакция KOH олинганда яхши унум билан боради. Аммо у қиймат бўлганлиги учун қўлланилмайди. Маҳсулот унуми олинган бензолга нисбатан 60-70% ташқил қилади. Ёнаки реакциялар ҳисобига оз миқдорда икки ва уч атомли феноллар ҳосил бўлиши мумкин.

Галогенаренларни гидролиз қилиб олиш.

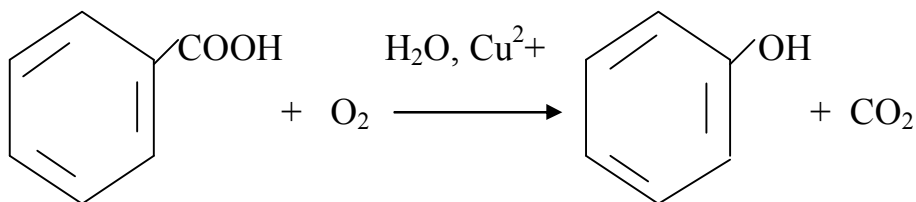
Фенол саноатда хлорбензолдан юқори унум билан олинади. Хлорбензолдаги тхлор атоми нуклеофил ўрин алмашилиш реакцияси ишқор таъсирида юқори ҳароратда сикатализаторлари иштирокида олиб борилади.



Бу усул ҳозирги вақтда фенол, ацетон олиншнинг саноат усули саналади ва фенол гомологлари ҳам шу усулда олиш мумкин.

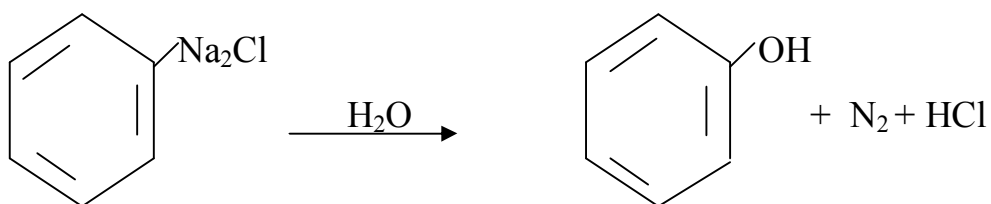
Карбон кислоталарни оксидлаб декарбоксиллаш.

Карбон кислоталар $200-300^{\circ}$ ҳароратда Cu (II) – тузлари билан ҳаво кислороди оксидланганда декарбоксилланиб фенолларга айланади. [20]



Бу реакцияда оралиқ бирикма сифатида салицил кислота ҳосил бўлиши нишончи атомлар ёрдамида исботланган. Демак, дастлаб о-ҳолатда оксидлаш сўнгра эса декарбоксиллаш боради.

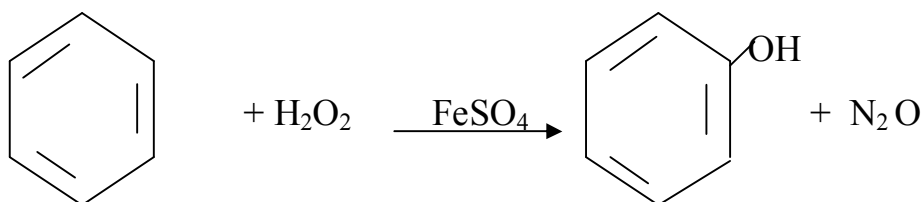
5.Диазоний тузларини гидролизлаш.



Реакция мис тузлари иштирокида ва диздирилганда тезлашади. Бу усулда анча тоза фенол ва унинг гомологлари олиш мумкин [21].

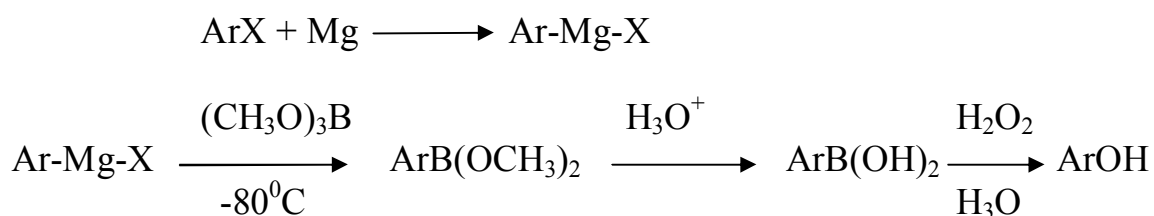
6. Тўғридан-тўғри гидроксиллаш.

Ароматик углеводородлардаги ҳалқа водород атоми ни пероксидлар таъсирида, Fe (II) – ва Cu (II) - тузларидан катализатор сифатида ишлатиш йўли билан гидроксилд гуруҳга алмаштириш усули ҳам яратилган [22].

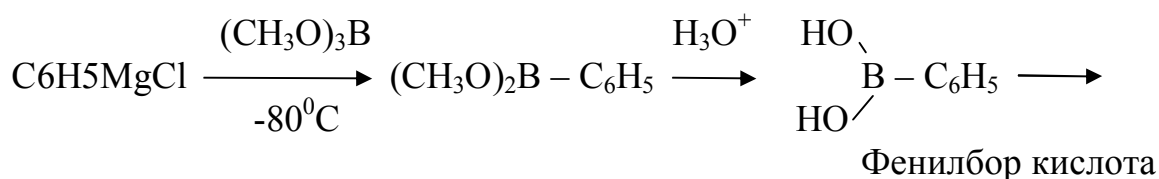
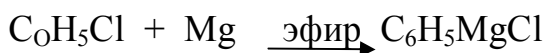


Фенолларни яна бир магний органик бирикмалар орқали синтез қилиш мумкин.

Бунда дастлаб арилгалогенидлардан магний органик бирикма олинади ва уни бор кислотасининг метилэфир таъсир этиб ҳосилд қилинган арилбор кислота суялтирилган H_2O_2 таъсирида оксидланади.



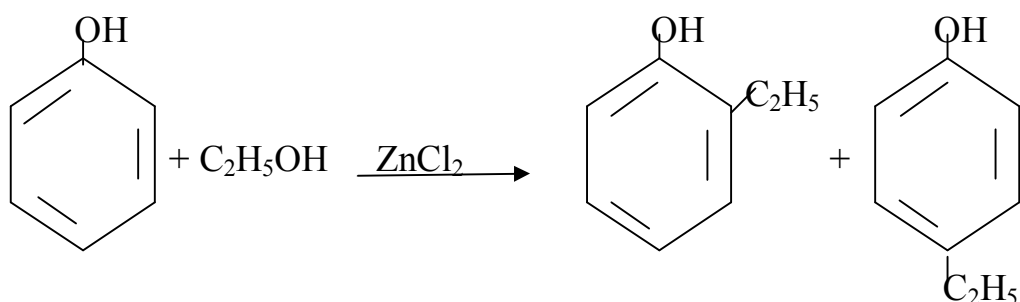
Худди шу усулда 70% унум билан фенол олиш мумкин.



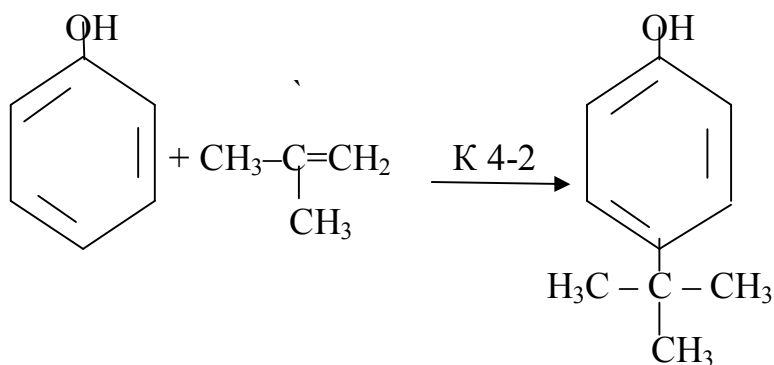
Фенол гомологлари юқоридаги усуллар билан тегишли сульфо-, гелогенли ва аминок бирикмалардан олинади.

Лекин, фенол ядросига алкил гуруҳ киритишни осон усуллари ҳам яратилган. Булар фенолларни турли хил катализаторлар ёрдамида спиртлар ва олефинлар билан алкиллашди. [23]

Фенол этил спирти билан алкиллаб этилфенол олинади:



Алкиллаш изобутален билан катионитлар иштирокда ҳам боради:



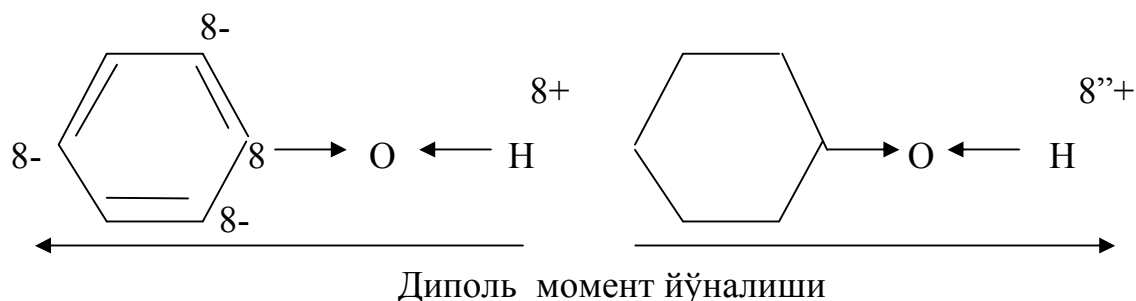
Физикавий хоссалари

Феноллар ўзига хос хидли, суюқ ёки паст ҳароратда суюқланадиган қаттиқ моддалар. Фенол сув таъсирида тез суюқланади, чунки бунда суюқланиш ҳарорати пасаяди. Сувда кам эрийди, аммо қиздирилганда (70%) яхши эрийди. Феноллар органик эритувчиларда эса яхши эрийди. Антисептик хусусиятга эга, заҳарли моддалар. Терига тушса куйдиради. Сақланганда ҳаво кислороди таъсирида оҳиста оксидланиб қораяди.

Тузилиши

Фенол ва унинг гомологлари қутбلى бирикмалар, уларнинг диполь моменти $5 \cdot 10^{-30}$ - $5,3 \cdot 10^{-30}$ (1,5-1,6Д).

Алканол ва циклоалканоллардан фарқли равишда дипол момент бензол ҳалқа томон йўналган.

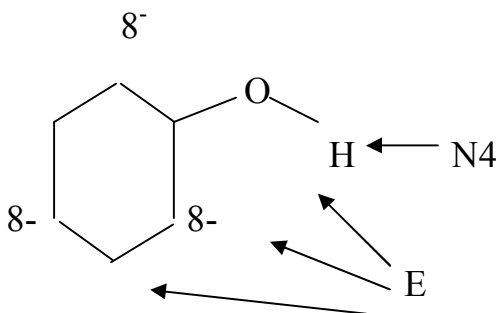


Бунга сабаб, кислороднинг эркин жуфт электронлари бензолнинг π -электрон системаси билан ўзаро таъсирлашади ва кислород атоми электронодинар вазифасини бажаради. Кислород атомининг +М эффекти, У

эфектидан кўра кучли таъсир қилади. Натижада, ядронинг таъсир зичлиги ортади. Айниқса о- ва п- ҳолатда.

Кимёвий хоссалари

Фенолда реакциялар асосан ОН гуруҳ ва бензол ядроси ҳисобига боради []. Гидроксил гуруҳда реакция Н атомини алмашилиши ҳисобига борадиган ҳамда С-О боғда кислородни узилиши билан борадиган реакциялардир. Аммо иккинчи реакцияни амалга ошириш анча қийин. Феноллар учун ароматик ядрога борадиган электрофил реакциялар характерлидир. Хуллас, фенолларда гидроксил гуруҳни ҳам, ароматик ядро ҳам реакция қобилияти юқори бўлади.

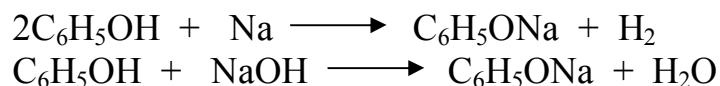


Фенолларнинг кислотали хоссалари.

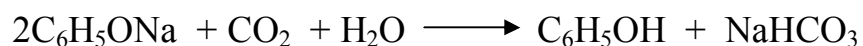
Фенолларда гидроксил гуруҳ – ОН ароматик халқа билан бевосита боғланган. Кислород атомидаги эркин электронлар жуфти ароматик халқанинг Π -электронлари билан ўзаро таъсирлашади ($p\pi$ -таъсирланиш), натижада эркин электронлар жуфти ароматик халқа томон силжийди ва ароматик халқа электрон булутининг зичлиги ортади, айниқса о- ва п- ҳолатда ($+M$ - эффе́кт). Гидроксил гуруҳдаги кислород атомининг электрон булутининг зичлиги камайиши натижасида кислород-водород боғ бўшашиб, водород атоми (диссоциланиши осонлашади) кислоталиги ортади.

Феноллар, сувга ва спиртларга қараганда кучли кислоталар, аммо карбонат ва карбон кислоталарда нисбатан кучсиз. Масалан, сирка кислотанинг диссоциация константаси $1.8 \cdot 10^{-3}$; карбонат кислотани $4.9 \cdot 10^{-7}$; фенолники $1.3 \cdot 10^{-19}$ ва сувники $1,8 \cdot 10^{-16}$.

Шунинг учун феноллар спиртлардан фарқли равишда ишқорий металллар билангина эмас балки ишқорлар билан ҳам реакцияга киришиб фенолятлар ҳосил қилади.



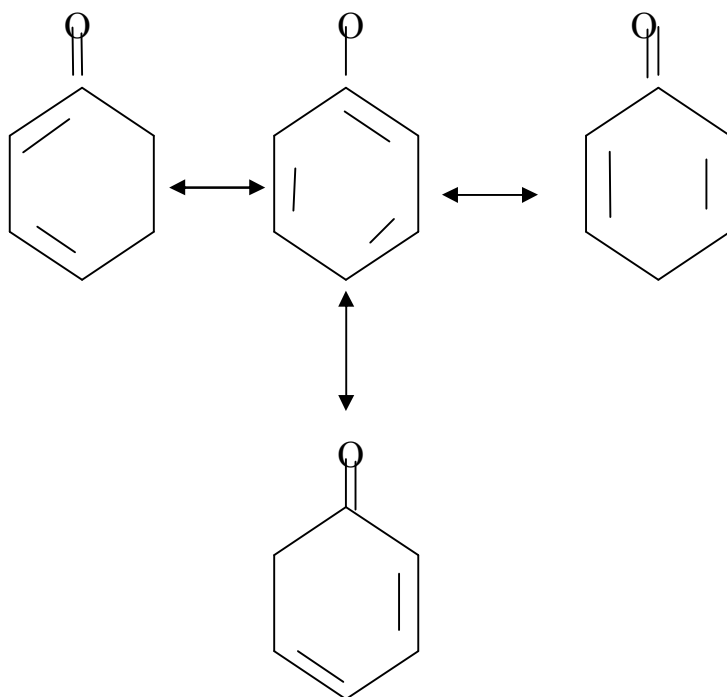
Шу хоссаси туфайли феноллар “карбок кислота” номи билан аталган. Лекин карбонат кислотадан ҳам кучсиз кислота шу сабабли фенолятлар карбонат кислота билан ҳам сиқиб чиқарилади.



Фенолларни бу хоссасидан фойдаланиб, спиртлар ва карбон кислоталардан ажратилади.

Фенолларни спиртларга нисбатан кучли кислота хосса намоён қилиши, биринчидан, спиртларда – У эффект туфайли алкокси анион барқарорлигини камайиши, фенолларда эса + М-эффект туфайли феноксианион барқарорлигини ошиши билан тушунтирилади.

Иккинчидан, фенолят анион ҳосил бўлганда зфрядларни делоколланишимумкин, натижада система кўшимча барқарорлашади:



Фенолят ионда фенолга қараганда ҳам о- ва п- ҳолатлардаги углерод атомида электрон зичлик катта бўлади.

FeCl₃ билан

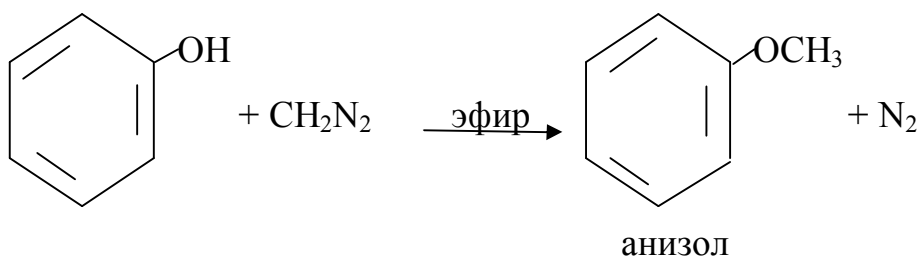
Феноллар характерли рангли реакция беради. Сувли эритмада фенол билан сиёҳранг (бинафша) крезоллар кўк ранг ҳосил қилади. Кучли кислота ёки этанол кўшилгандаранг йўқолади. Афтидан бу ранг Fe(III)–ни фенолятлар шаклидаги комплекс ҳосил бўлиши натижасидир. [25]

Фенолларнинг реакциялари.

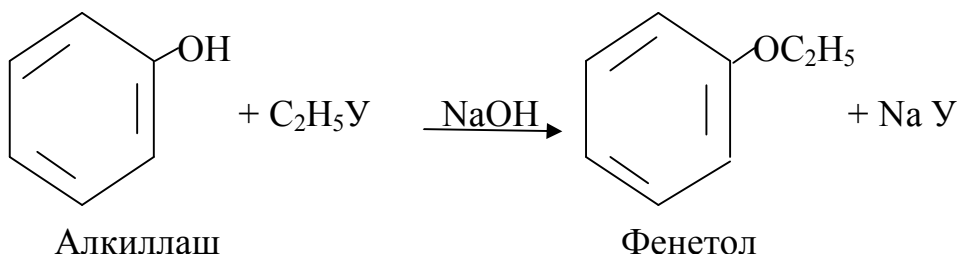
Реакцияда иштирок этувчи боғлар О-Н, С-О ёки ароматик ядрога кўра уч гуруҳга бўлинади.

1. Гидроксил гуруҳ иштирокидаги реакциялар.

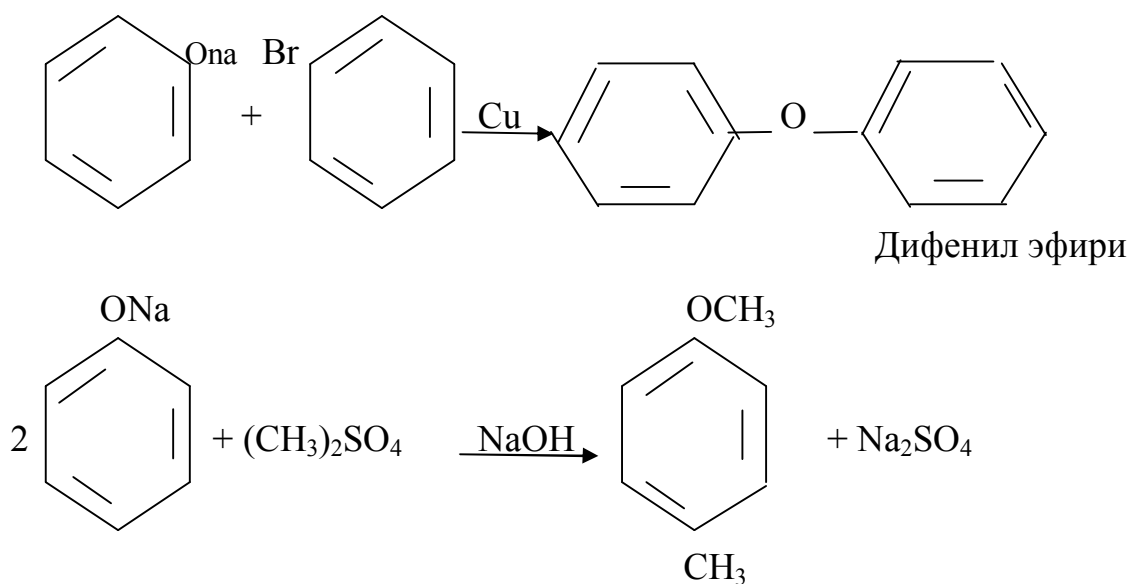
а) Феноллар карбон кислоталар каби сезиларликислоталихосса намоён қилгани сабабли диазометан билан реакцияга киришиб арилалкилэфирларини ҳосил қилади:



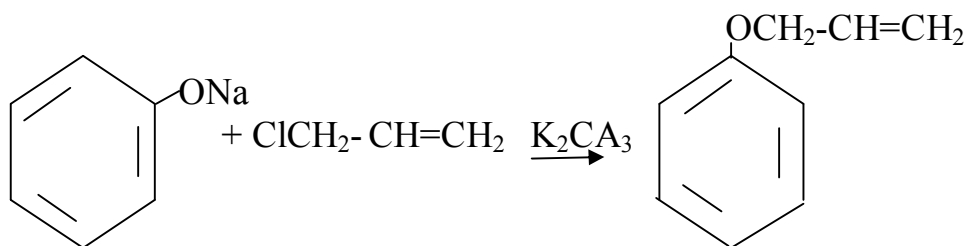
б) Фенолларнинг бундай оддий эфирлари Вильямсон синтези орқали ҳам олинади.



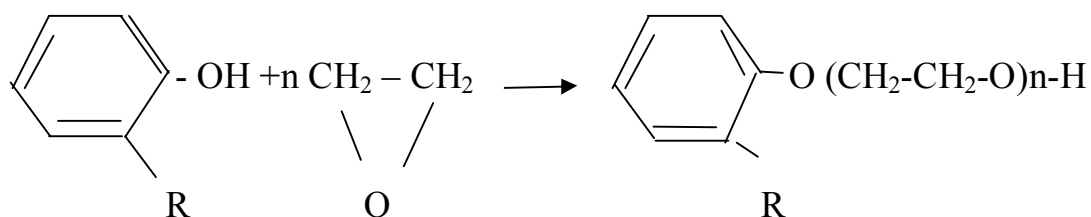
Диорилэфир реакция ҳосил бўлиши учун мис кукуни иштирокида олиб борилади. Алкинсульфатлар ва сульфокислоталар эфирлари билан феноллар о-алкиллаш яхши натижа беради.



Фенол калий карбонат иштирокида аллилгалогенид билан ҳам О-алкиллаш реакциясига киришади ва тўйинмаган эфирларни ҳосил қилади.

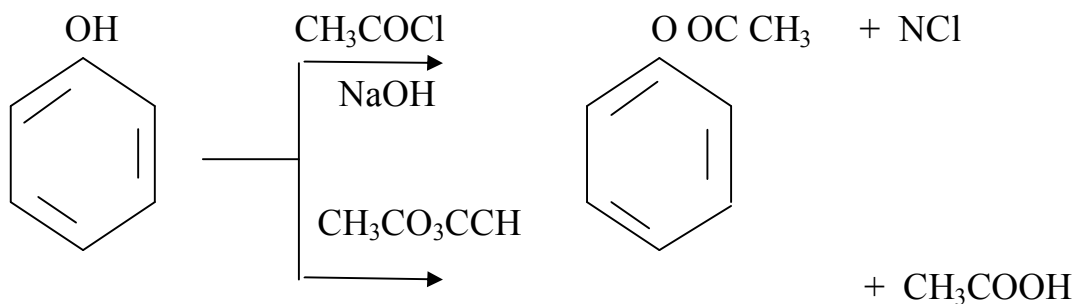


Феноллар кислотали катализ шароитида эпексидлар (α-оксидлар) билан конденсация реакциясига киришиб полиэтиленгликолни фенил эфирларини ҳосил қилади.

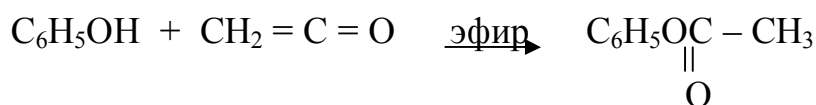


Бундай эфирлар сирт-актив моддалар бўлиб кир ювиш воситалари (олишда ишлатиладиган) асоси ОП-7, ОП-10 олинади (рақамлар n-7 ёки 10 этиленгликол қолдиғи).

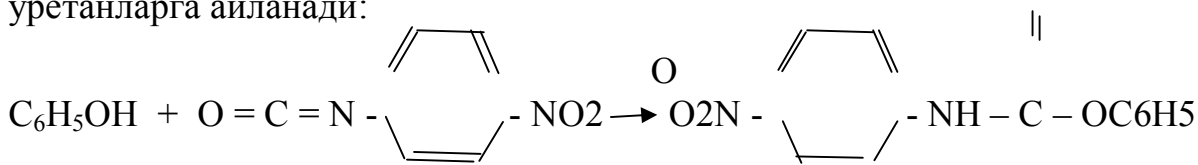
4. Феноллар карбон кислота хлоронгидридлари ёки ангидридлари билан ишқорли муҳитда осон реакцияга киришиб мураккаб эфирлар ҳосил қилади.



Феноллар эфирли эритмада кетенлар билан реакцияга киришганда, кислота ангидридлари каби мураккаб эфирлар ҳосил қилади.



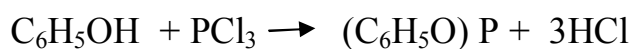
Изоцианатлар ҳам феноллар билан ўзаро таъсирланиб (бирикиб) уретанларга айланади:



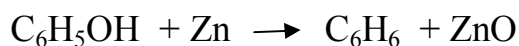
Уретан

Уретанлар юқори суюқланиш ҳароратига эга. Шунинг учун фенолларни идентификациялаш учун характерли ҳосила ҳисобланади.

Феноллардаги гидроксил гуруҳни галогенга алмаштириш жуда қийин. Фенолга фосфор тригалогениди таъсир қилганда эфир ҳосил бўлади.

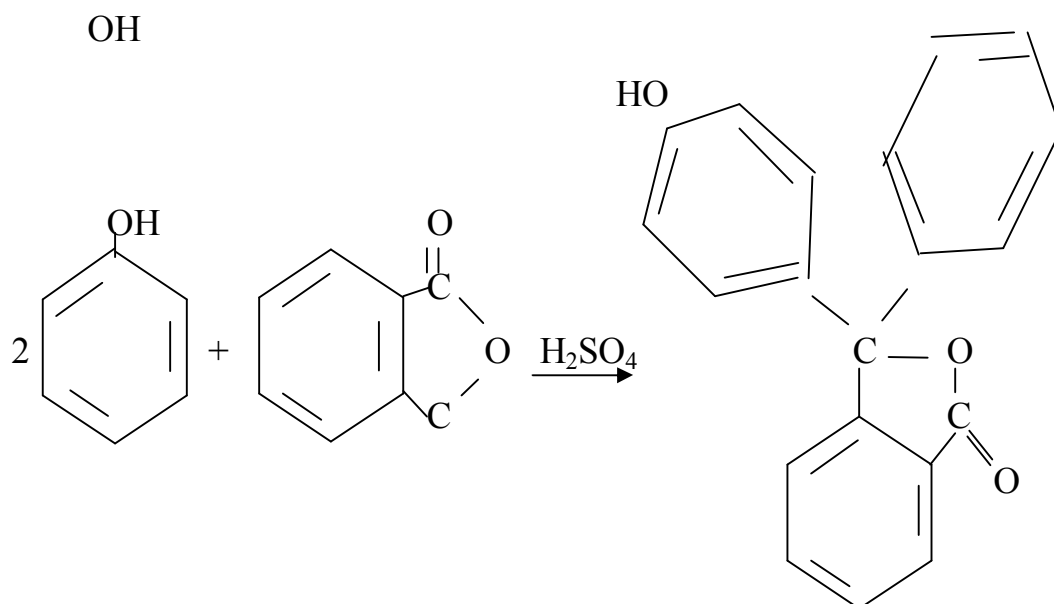


6. Феноллар руҳ кукуни қўшиб хайдалганда, гидроксил гуруҳни қайтарилиши натижасида углеводород парга айланади.



Бу реакциядан мураккаб фенолларни тузилишини аниқлашда фойдаланилади.

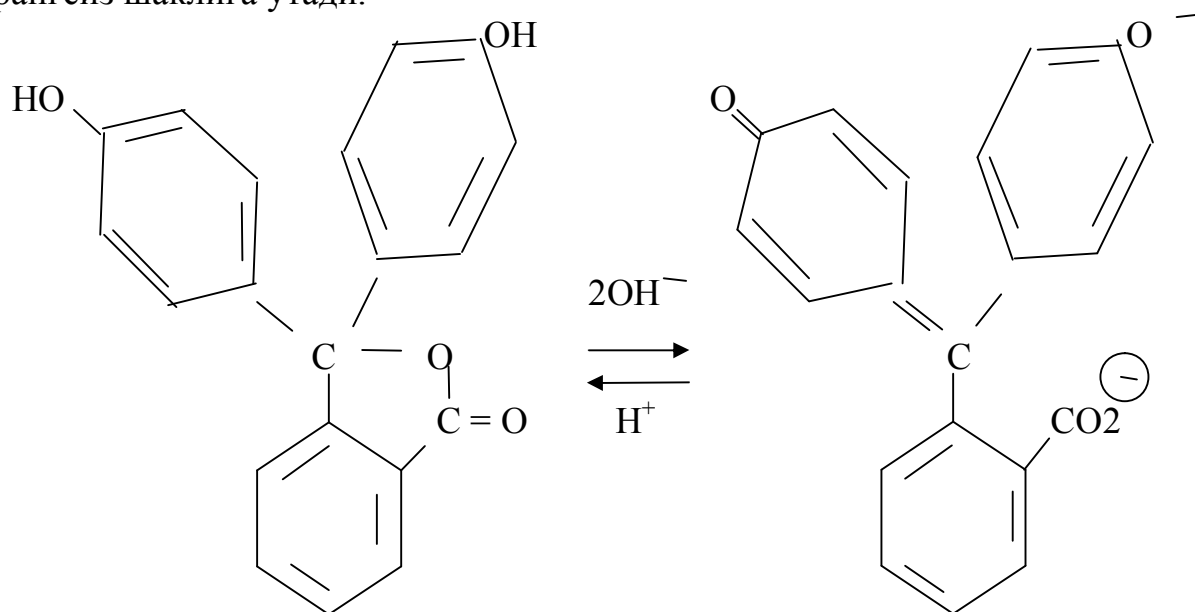
Фенолнинг энг аҳамиятли реакцияларидан бири, уни фталангидриди билан сульфат кислотаси иштирокида ациллашдир. Бу реакция натижасида фенолфтамин ҳосил бўлади [26].



Фенолфтамин

Фенолфтамин айрим дори-дармонларнинг асоси, масалан, пурген. Энг муҳими у кислота – асос индикатори сифатида ишлатилади.

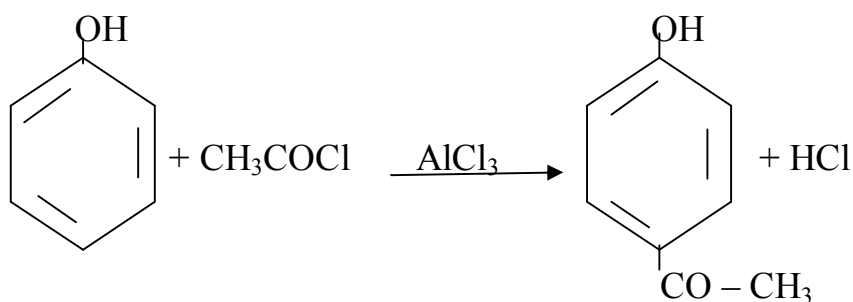
Фенофтамин рангсиз модда. Ишқорли эритмада ($\text{pH} > 9$) гидроксил гуруҳдаги иккита водород протон ҳолида ажралади ва ҳосил бўлган дианион эса тўқ қизил ранга эга. pH 8,5 дан камида (пастда) дианион протонланиб рангсиз шаклига ўтади.



Рангсиз

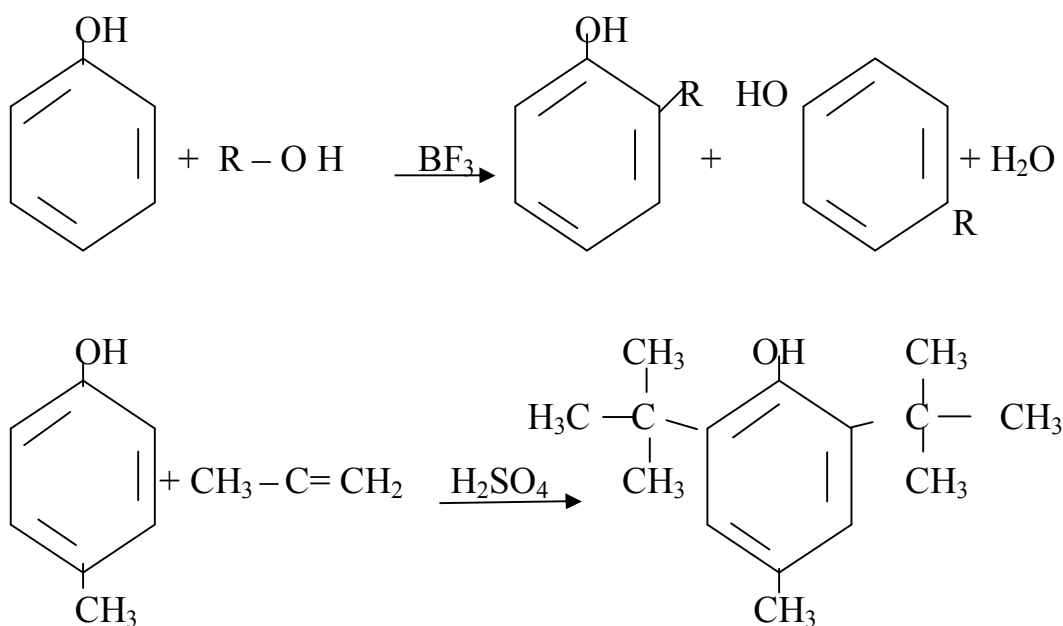
қизил суюлтирилган эритмада
оч пушти

Феноллар карбон кислота ангидридлари ва хлорангидридлари билан AlCl_3 , FeCl_3 , ZnCl_2 иштирокида ациллаш реакциясига киришади. Бунда асосан p -оксикетонлар ҳосил бўлади.



Феноллар бошқа ароматик бирикмалар каби алкиллаш реакциясига ҳам киришади.

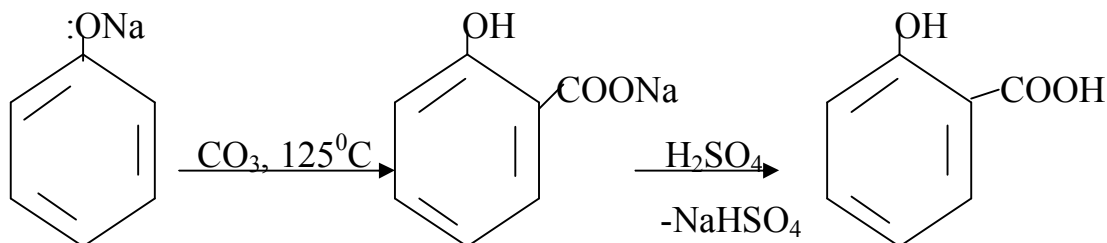
Алкилаш реакциясида ҳозирги пайтда кўпинча спиртлар ва олефинлар ишлатилса, катализатор сифатида минерал кислоталар (H_2SO_4 , H_3PO_4) ёки Льюис кислоталари BF_3 унинг комплекслари қўлланилади.



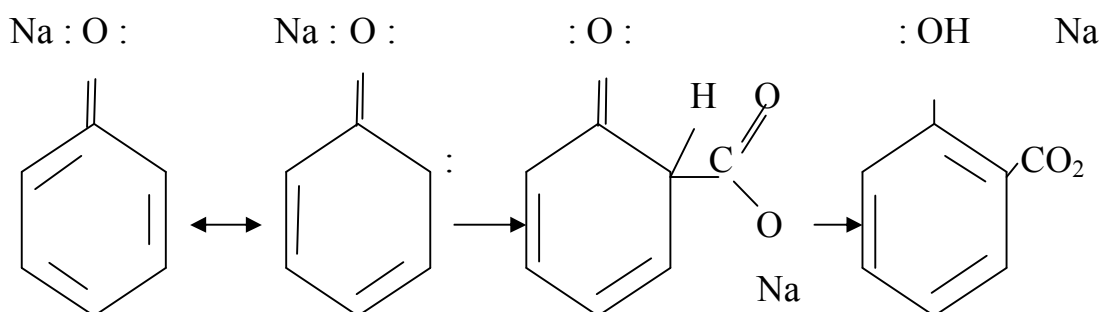
Кислоталар таъсирида, алканол ва олефинлардан карбакатионлар ҳосил бўлади ва улар алкиллаш реакциясида электрофил заррача саналади.

Кольбе реакцияси.

Натрий феноляти углерод (IV) – оксид билан 125°C реакцияга киришиб салициль кислотаси тузини ҳосил қилади ва ундан кислота таъсирида салициль кислота олинади [27].



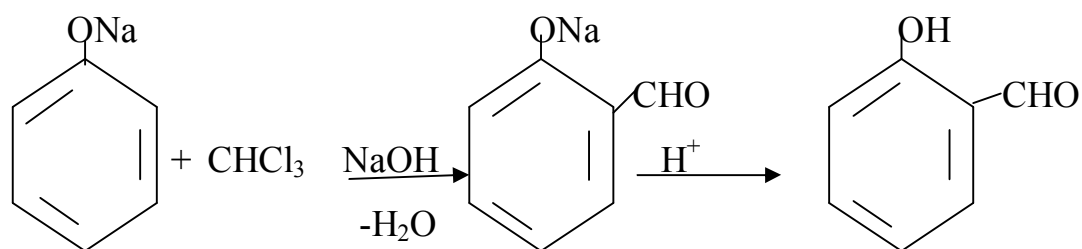
Кольбе реакциясида феноксиданион углерод (w)-оксид билан ўзаро таъсирлашиб, карбон кислота тузини ҳосил қилади. Реакция феноксидион билангина боради, чунки у фенолга нисбатан кучли нуклеофил, кучсиз электрофил саналган CO_2 билан фақат кучли нуклеофилгина реакцияга кириша олади.



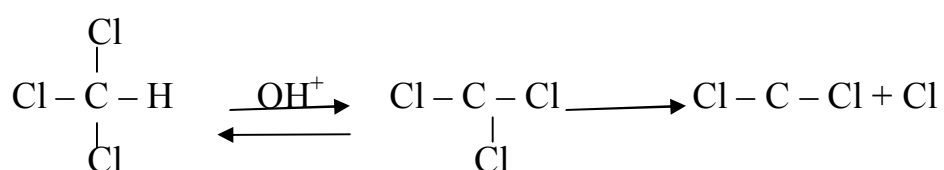
Фенолларнинг муҳим реакцияларига фенолятионда борадиган электрофил ўрин алмашинишдир.

Реймер-Тиман реакцияси. [28]

Натрий феноляти ишқорли муҳитда хлороформ билан ҳам реакцияга киришади ва салициль альдегидни натрий тузини ҳосил қилади.

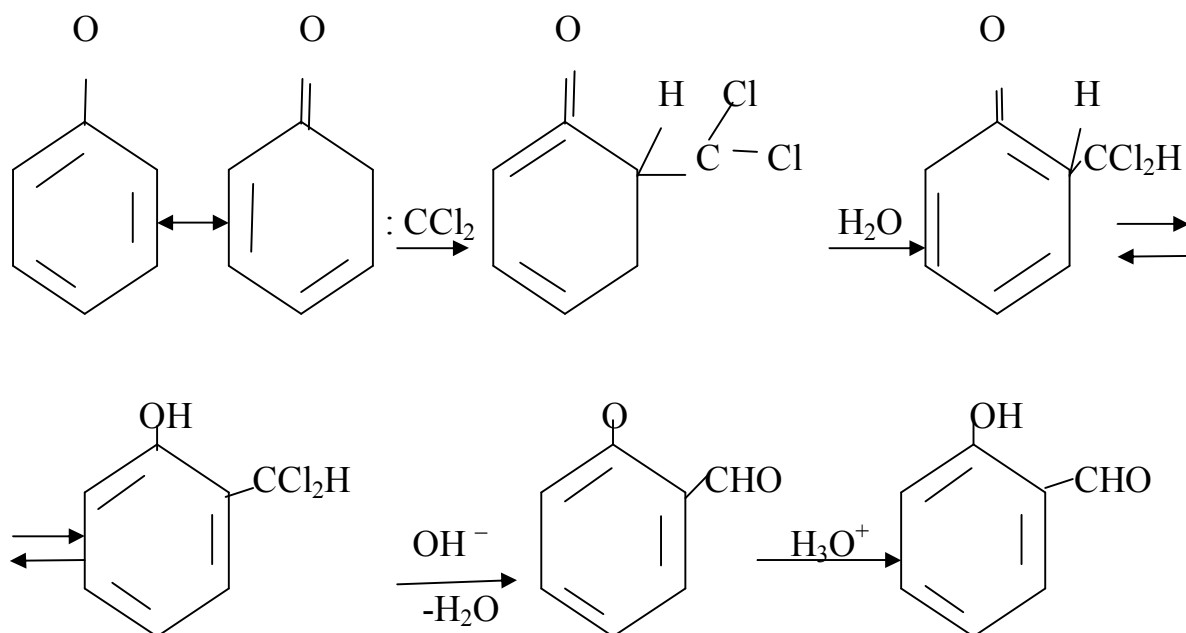


Реймер-Тиман реакциясининг биринчи босқичида хлороформдан ишқор таъсирида α-элиминирлаш реакцияси натижасида дихлоркарбен ҳосил бўлади:



дихлоркарбен

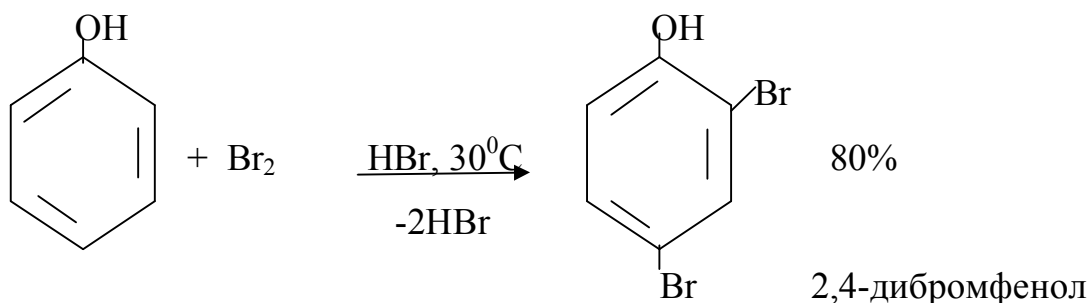
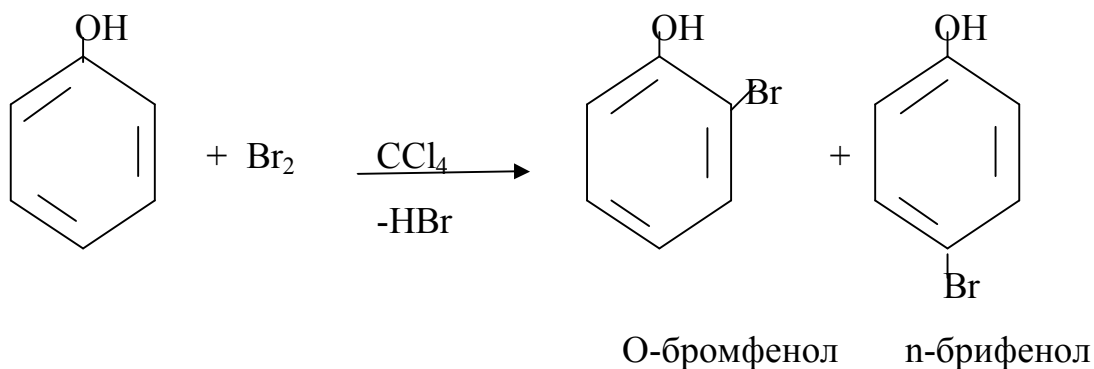
Натрий феноляти электрофил карбон билан ўзаро таъсирланиб дигалогенид ҳосил бўлади ва бу гидролизланиши альдегидга олиб келади.



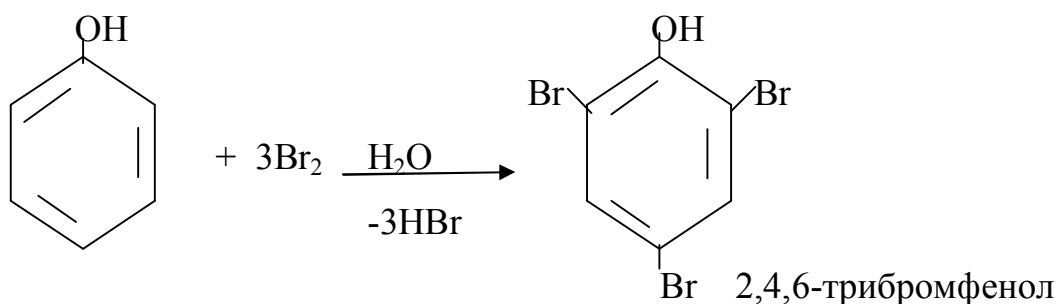
Ароматик ядро реакциялари.

Феноллар электрофил ўрин алмашилиш реакцияларига жуда осон киришади [29]. Фенолларни реакция қобилияти шу даражада юқорики,

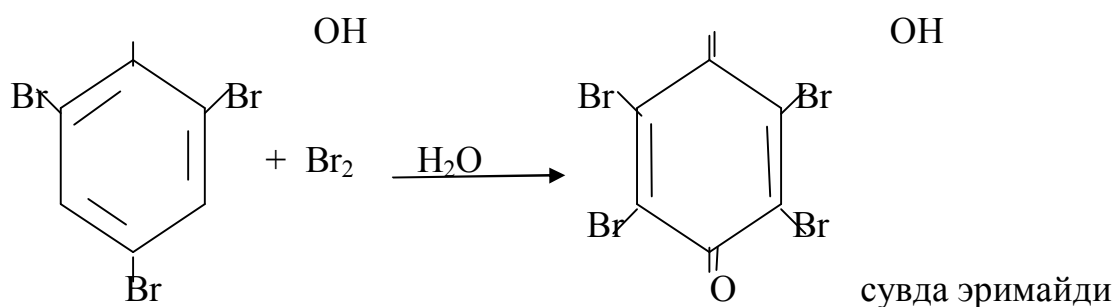
галогенлаш реакциялари ҳатто катализатор иштирокисиз ҳам боради. Реакция учун шароит танлаш йўли билан фенол ядросига битта, иккита ёки учта галоген киритиш мумкин.



Фенолдан бромли сув таъсирида эса жуда осон 2,4,6-трибромфенол ҳосил бўлади.

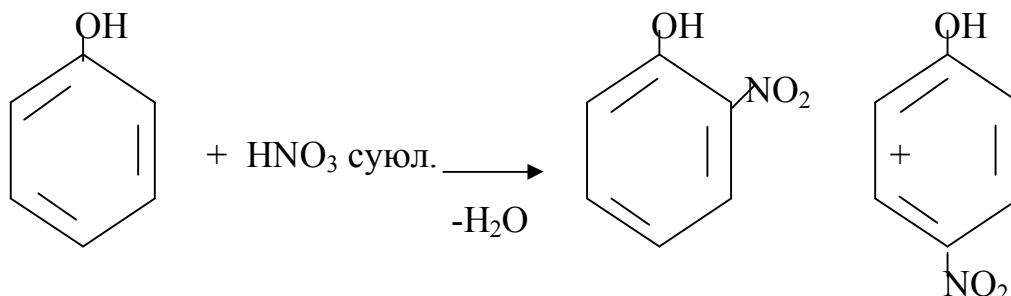


Ортиқча бромли сув таъсирида бу бирикма яна бромланиб 1,2,3,6-тетрабромциклогекса – 2,5-диенон ҳосил қилади.



Нитролаш.

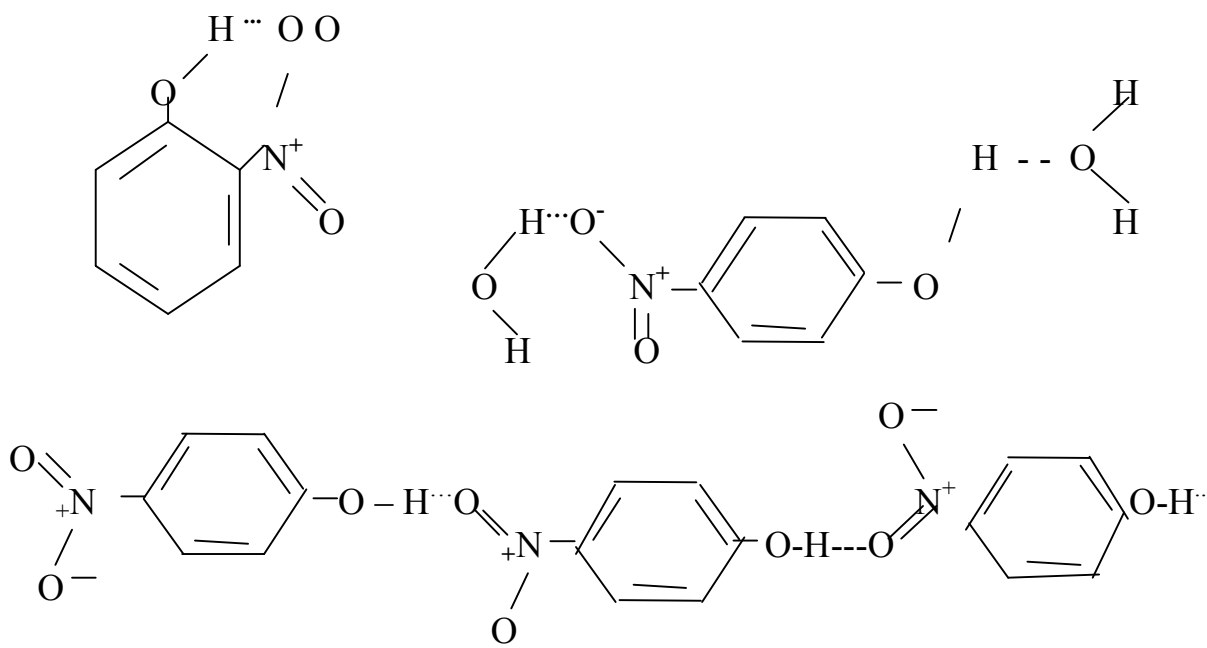
Фенол суюлтирилган нитрат кислотаси таъсирида хона хона хароратидаёқ о- ва п- нитрофенолга айланади.



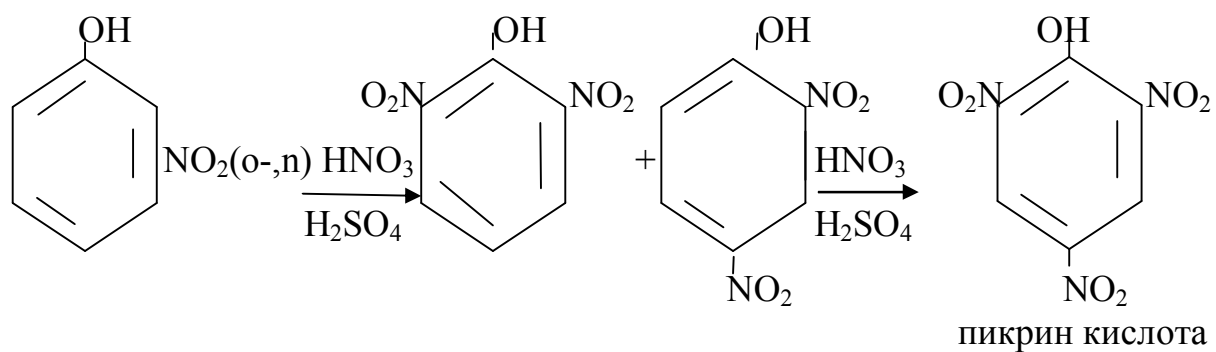
Реакцияда орто-изомер кўпроқ ҳосил бўлади ва сув буғи ёрдамида ҳайдаш йўли билан ажратилади.

О-Нитрофенолни сув буғи билан осон ҳайдалишининг сабаби, унда ичкимолекуляр водородли буғнинг ҳосил бўлиши билан тушунтирилади.

п-Нитрофенол эса сув билан ҳамда ўзаро молекулалараро таъсирлашиб водородли буғ ҳосил қилади, бу эса уни учувчанлигини камайтиради.

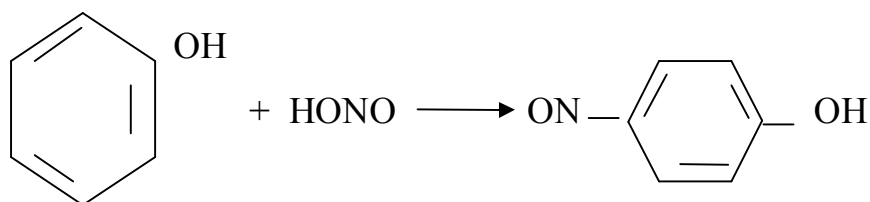


Ҳосил бўлган о- ва п—нитрофенолларни концентрик нитрат кислота билан нитролаш йўли билан 2,4,6-тринитрофенол ҳосил қилинади. (пикрин кислота).



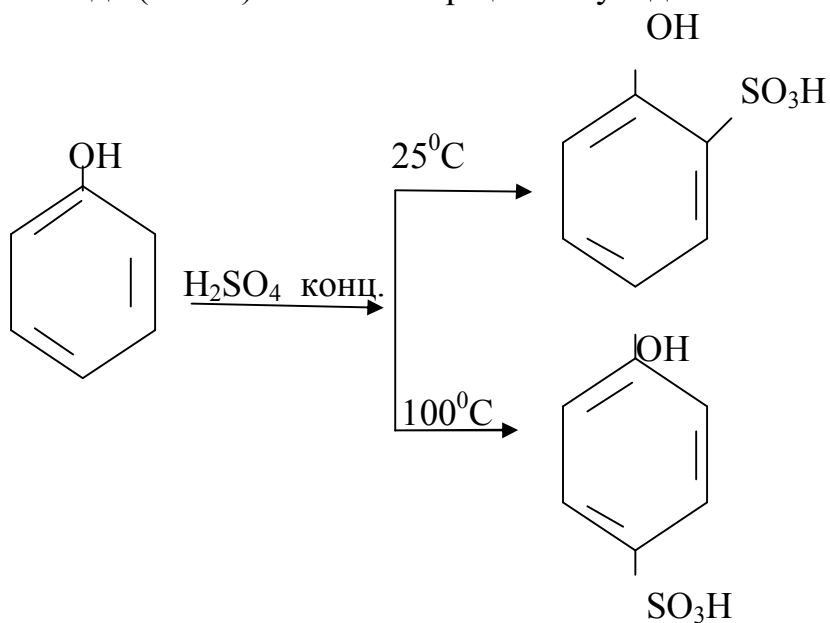
Нитрозолаш реакцияси.

Фенол нитрит кислотанинг суюлтирилган эритмаси таъсирида осон п-нитрозофенол ҳосил қилади.



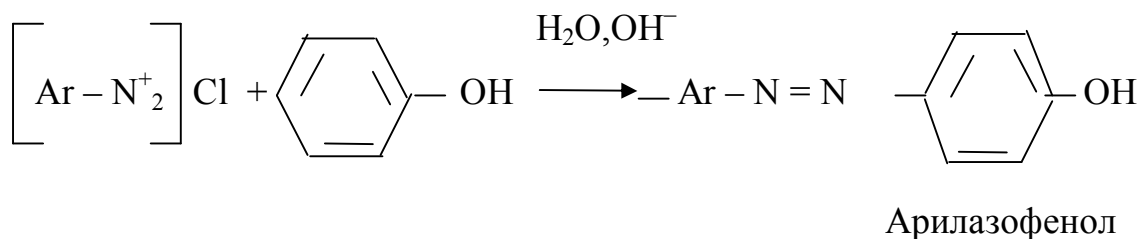
Сульфолаш реакцияси.

Фенол концентрик сульфат кислотаси таъсирида сульфоланади, о- ва п-фенолсульфо кислота ҳосил қилади. Хона ҳароратида асосан о-изомер қиздирилганда (100°C) эса п-изомер ҳосил бўлади.



Азобирикиш реакцияси.

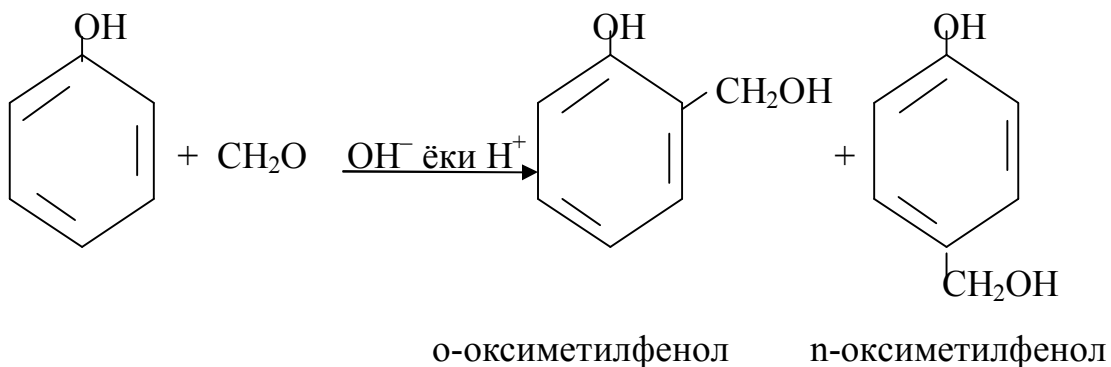
Феноллар, айниқса фенолят-аниони diaзоний тузлари билан электрофил ўрин алмашилиш реакциясига киришиб арилазофеноллар ҳосил қилади.



Арилазофеноллар бўёқ сифатида ишлатилади. [30]

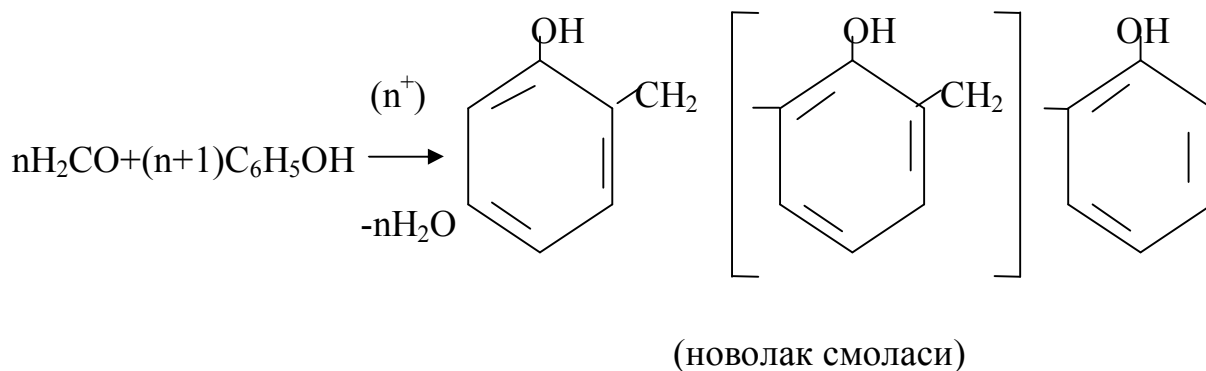
Фенолнинг формальдегид билан реакцияси.

Фенолда электрофил ўрин алмашилиш реакцияларида актив субстрат бўлгани учун кучсиз электрофиллар, альдегид ва кетонлар билан ҳам реакцияга киришади. Ишқорли ёки кислотали катализаторлар иштирокида формальдегид билан осонроқ конденсатланиш реакциясига киришиб о- ва п-оксиметилфеноллар ҳосил қилади.



Бу реакция катта амалий аҳамиятга эга, чунки энг муҳим пластик масса (бокелитлар) ва лак асослари олинади.

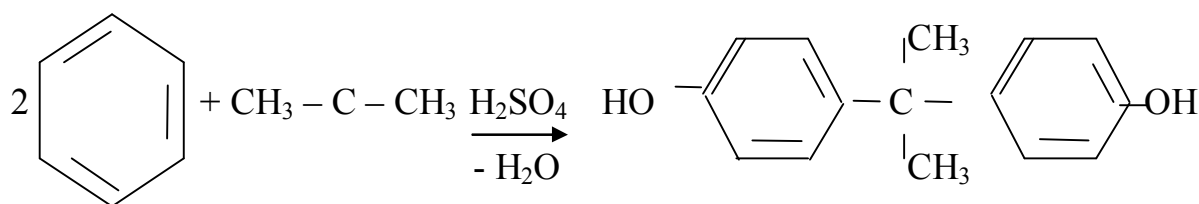
Одатдаги ҳароратда молекулани ўсиши фенол ва формальдегидининг чизиқли конденсатланиши ҳисобига боради.



Реакция юқори ҳароратда олиб борилганда эса конденсатланиш натижасида, тармоқланган занжирли молекуляр ҳосил бўлади.

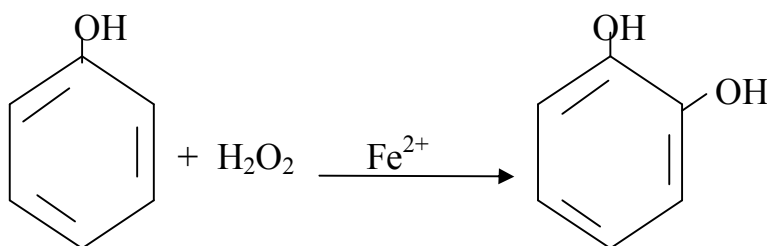
Тўрсимон юқори молекулали бирикмалар фенопластлар олишда қўлланилади.

Фенолни кетонлар билан реакцияси натижасида дифенилметан ҳосилалари ҳосил бўлади.



Феноллар оксидловчилар таъсирига чидамсиз моддалар. Оксидловчининг табиати ва реакция шароитига ҳамда фенолларни тузилишига қараб ҳар хил моддалар ҳосил бўлади.

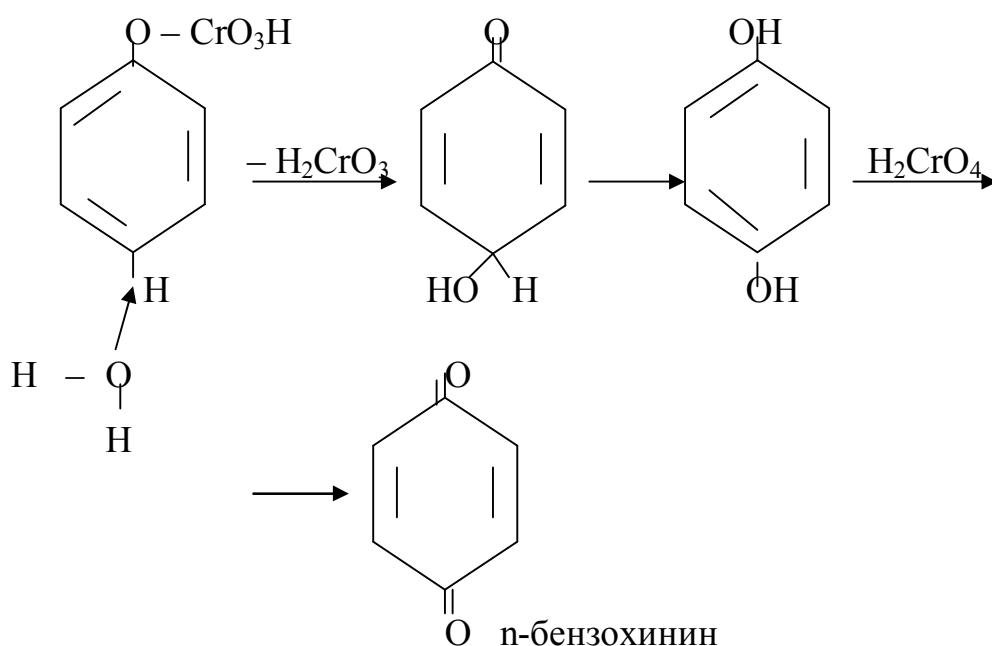
Фенол темир катализаторлари иштирокида оксидланиб оз унум билан пирокатехин ҳосил бўлади.



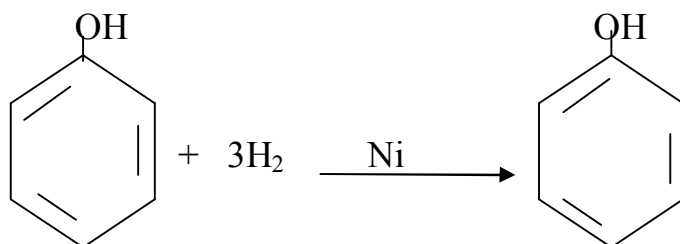
Хромли аралашма таъсирида эса п-бензохинонга айланади.



Бунда, хромат кислотаси таъсирида фенол оксидланиб гидрохинон ва уни оксидланишидан п-бензохинон ҳосил бўлади деб қаралади.

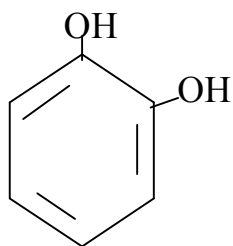


Феноллар катализаторлар иштирокида водород билан қайтарилганда циклогексан қатори спиртлари ҳосил бўлади. Фенолни қайтариш орвали циклогексанол олинади.

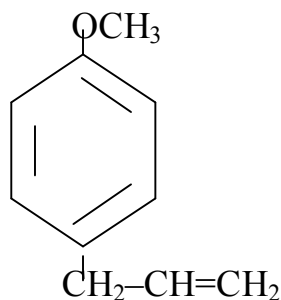


Циклогексанол капрон (перлон), анид (найлон) ишлаб чиқариш учун хом ашёдир.

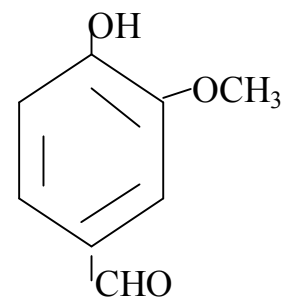
Оддий фенолларнинг табиатда учрайдиган вакиллари.



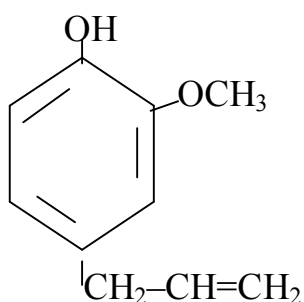
Айрим ўсимларлар
ва от сийдигида



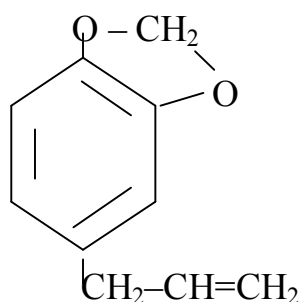
Анетол
(анис уруғида)



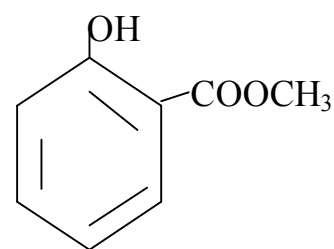
Ванилин
ванилин лувияси
мойи асосини
ташқил қилади



Эвгенол
(чинни гул)



Сафрол

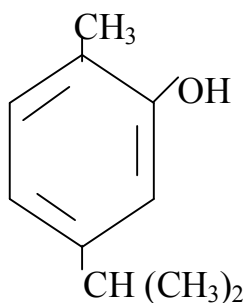


метилсалицила

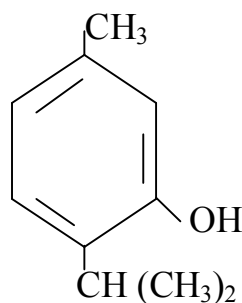
Изоэвгенол
($-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$)
мускат ёнғоғи мойида

Сассафролов эфир мойи
таркибида бўлади

Гаульбер мойи



Карвакрол

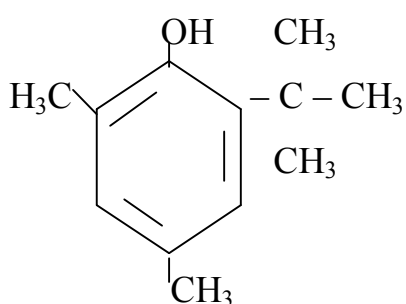


Тимол

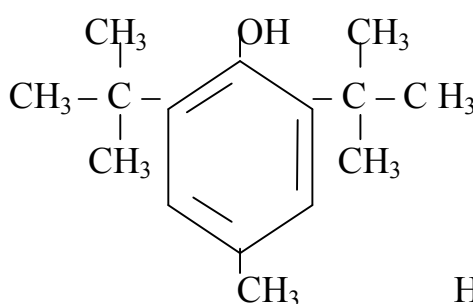
Жуда кўп ўсимликлар эфир мойи таркибида учрайди, жумладан ёлпизда ҳам.

Антиоксидантлар [7].

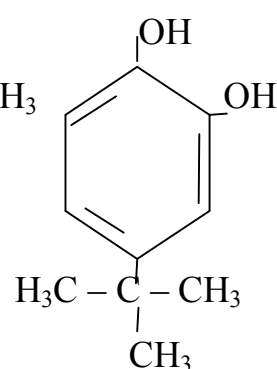
Кўпчилик алкилфеноллар оксидланиш реакциясини сакинлатиши ёки тўхтатиши мумкин. Бундай моддалар антиоксидантлар ёки оксидланиш ингибиторлари дейилади. Булардан қуйидаги бирикмалар амалда ишлатилмоқда.



2.4-диметил -6-ўлчамли
бутилфенол
Бензиннинг оксидланиш
ингибитори

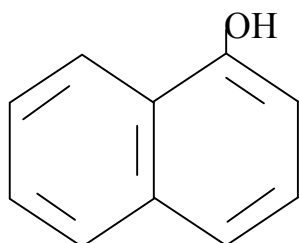


уч самги-бутил
пиратехан
дивинилни полим.
ингибитори



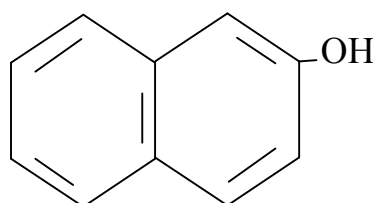
Нафтоллар

Нафталинда α - ёки β - водород атомларини гидроксил – OH гуруҳга алмашинишидан ҳосил бўлган моддаларга нафтол дейилади.



α - нафтол (1-нафтол)

(с.х.96⁰С. қ.х.278-280⁰С)

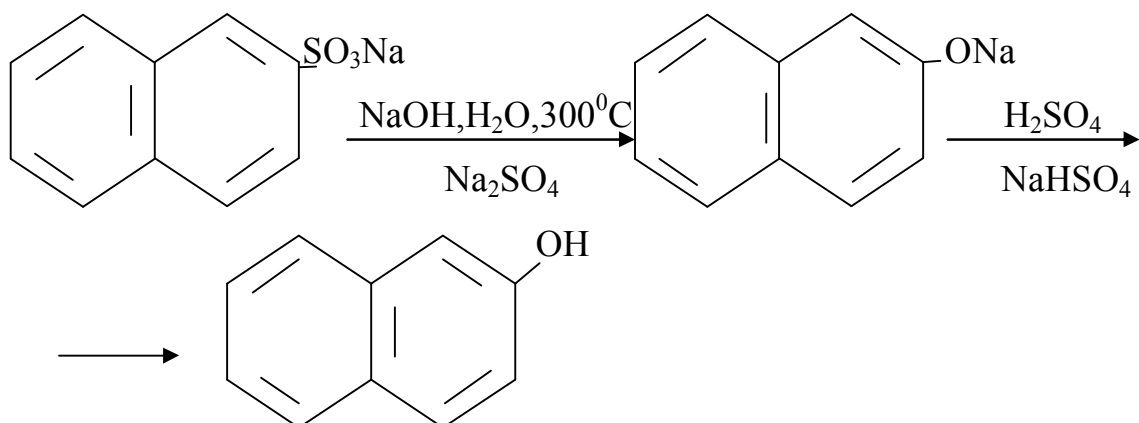


β - нафтол (2-нафтол)

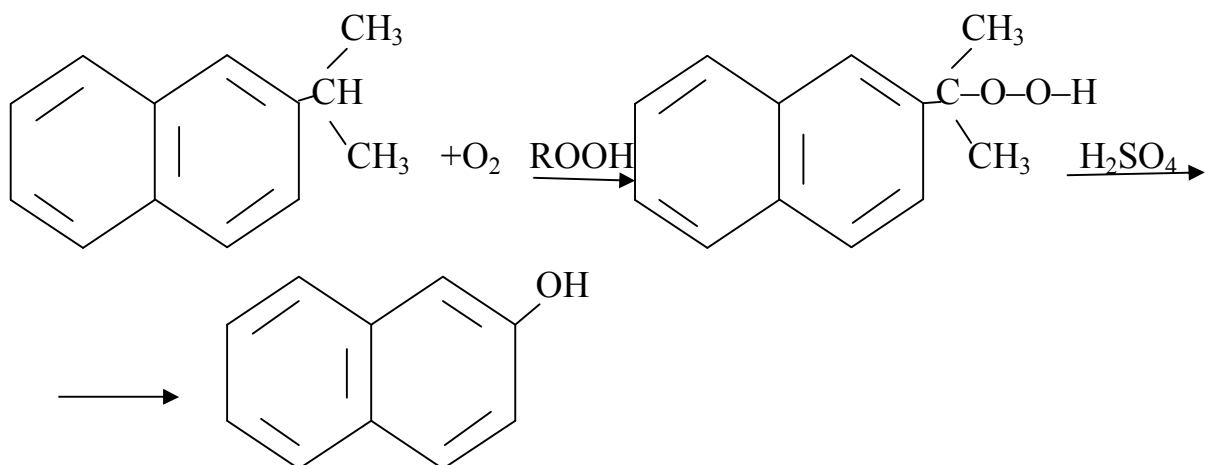
(с.х.123⁰С. қ.х.285-286⁰С)

Нафтоллар ўзига хос хидли, рангсиз кристаллик моддалар сувда ёмон эрийди.

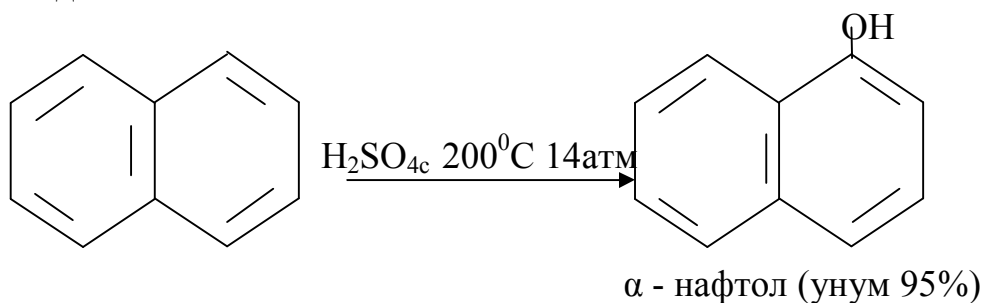
1. Нафтоллар феноллар каби нафталинсульфокислоталарнинг тузларини ишқорлар билан суюқлантириш орқали олинади.



2. Изопропилнафталинлардан кумоп усули билан ҳам олиш мумкин.



Нафтолларни нафтиламинларни кислота муҳитда гидролизлаш билан олинади.



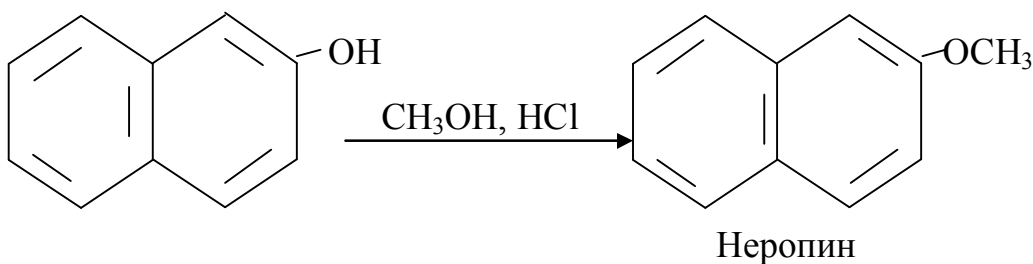
Бу усул diazonий тузлари гидролизидан ҳам қулай ҳисобланади, аммо анилиндан фенол олиб бўлмайди.

Хоссалари

Нафтоллар феноллар учун характерли барча реакцияларга киришади. FeCl_3 эритмаси таъсирида α -нафтол _____ ранг, β -нафтол эса _____ ранг ҳосил қилади. Ишқор эритмасида эрийди ва нафтолятлар ҳосил қилади.

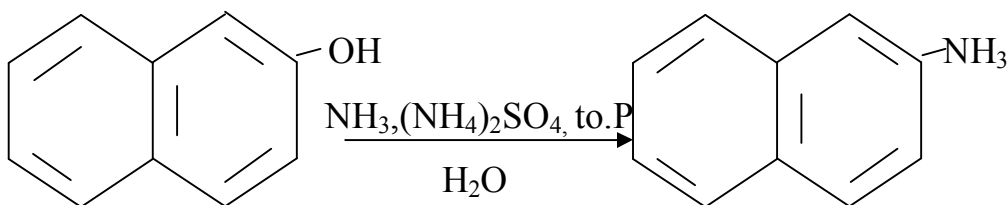


Нафтоллар концентрик сульфат кислота таъсирида феноллардан фарқли равишда спиртлар билан осон о-алкиллаш реакциясига киришиб алкил нафтоллар ҳосил қилади.



Булар хушбўй ҳидли моддалар. Метил - β -нафтол эфири парфюмерияда қўлланилади.

Нафтоллардаги гидроксил гуруҳ амино гуруҳга анча осон алмашинади. Бунинг учун β -нафтол аммиак ва аммоний сульфат билан босим остида иситилганда 2-нафтиламинга айланади (Бухерер реакцияси).



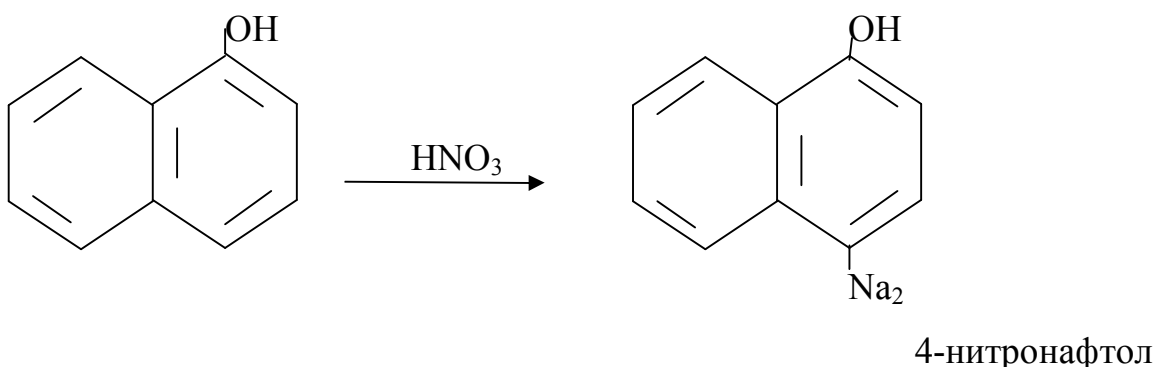
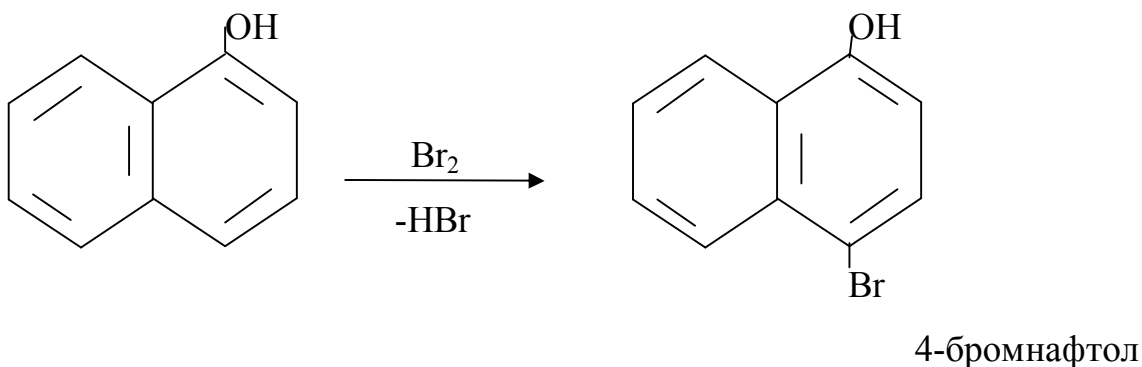
Нафталинни нитролаш билан β -нитронафталин олиш мумкин эмас, шунинг учун юқоридаги реакция катта аҳамиятга молик. чунки у асосида

олинган diaзоний бирикмалар асосида β -галогеннафталинлар, нитриллар ва турли туман азобўёқлар олиш мумкин.

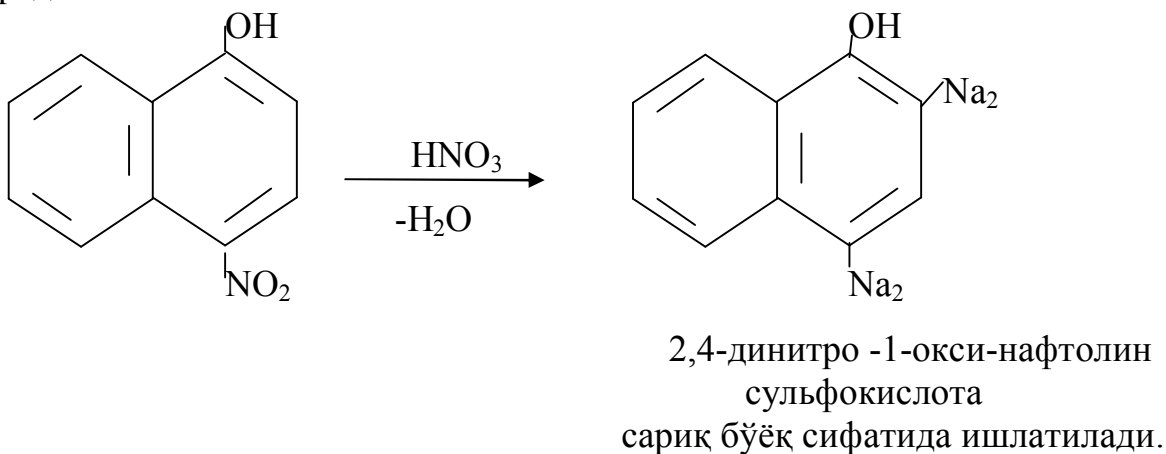
Электрофил ўрин алмашиниш реакцияларига фенолдан кўра осон киришади.

Электрофил ўрин алмашиниш реакциялари дастлаб OH гуруҳли халқада боради.

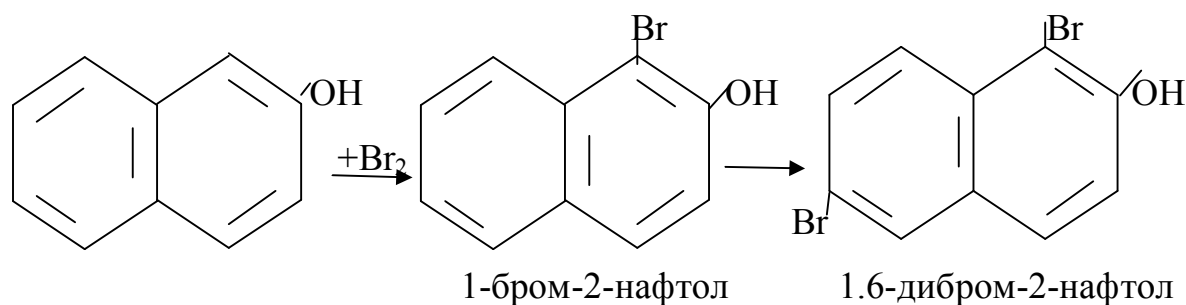
Галогенлаш, нитролаш ва сульфолаш реакциялари α -нафтолда п-ҳолатда боради:



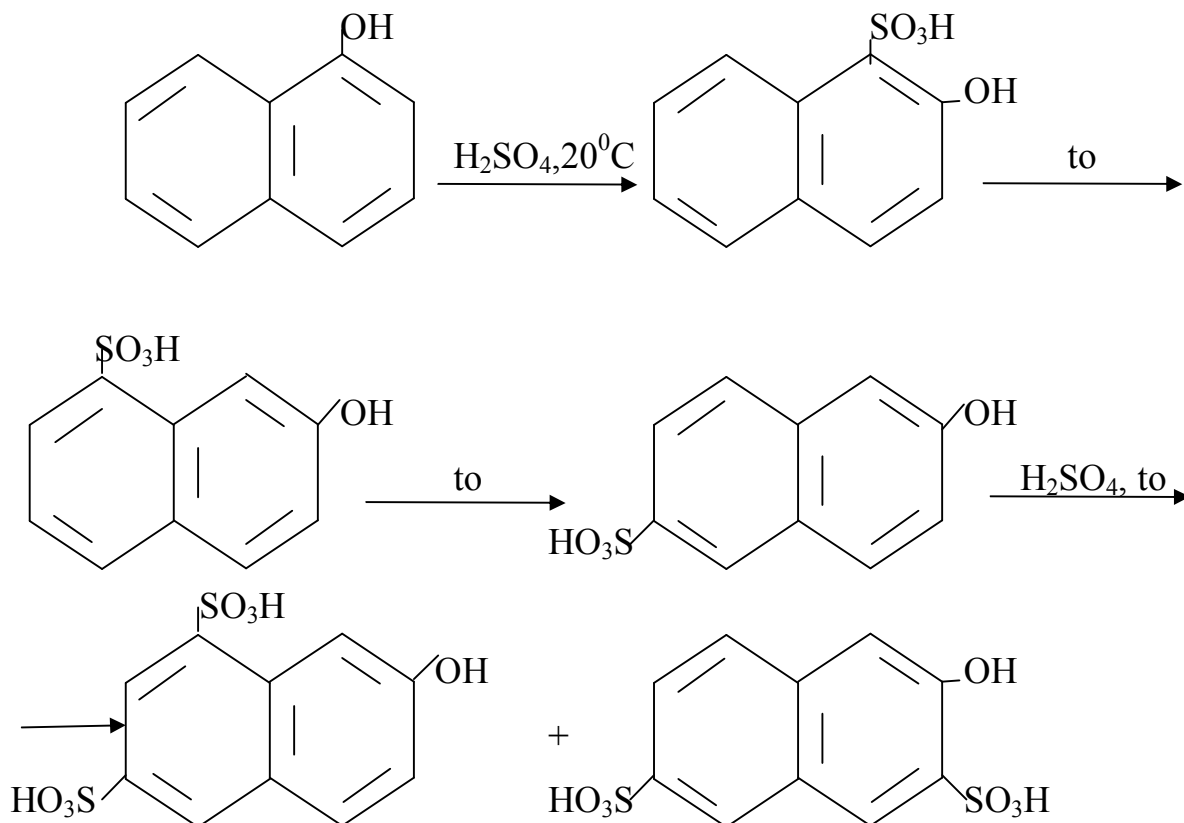
Кейинги электрофил ўрин алмашиниш реакцияси эса бўш о-ҳолатда боради:



β -нафтолда эса электрофил гуруҳ фақат - α -ҳолатдаги водородга алмашинади. Реакция давом эттирилганда эса ўрин алмашиниш ядрогаги о-ҳолат бўш бўлишига қарамай иккинчи ядронинг -ОН нисбатан п-ҳолатида боради.



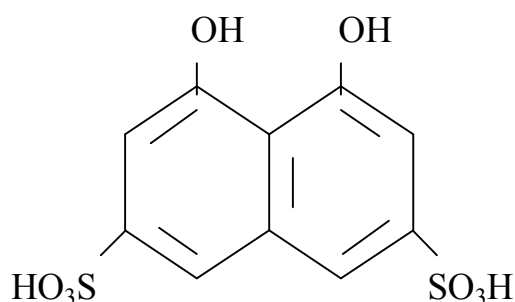
β -нафтол юмшоқ шароитда сульфоланганда реакция 1-ҳолатда бориб 2-окси-1-сульфокислота ҳосил бўлади. Қиздирилганда 2-окси-8-нафталинсульфокислотага қайта гуруҳланади ва яна қаттиқроқ қиздирилса 2-окси-6-нафталинсульфокислотага айланади. Қаттиқроқ шароитда иккинчи марта сульфолаш билан бўёқ саноатида қимматбаҳо ҳам ашё ҳисобланган оксидисульфокислота (G-ва R-сульфокислота) олинади.



G - кислота

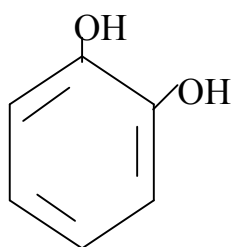
R – кислота

Нафталинни диокси ҳосилаларидан хромотрон кислотаси бўёқ саноати учун энг қимматбаҳо оралиқ моддадир. Хромотрон кислотаси металл тузлари билан матода ҳар хил лак ҳосил қилади, бўёқ олишда ишлатилади. У асосда олинган азобўёқ, алюминий тузи хром билан қизил ва сиёҳ бўёқлар ҳосил қилади.

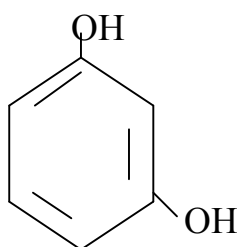


Икки ва уч атомли феноллар.

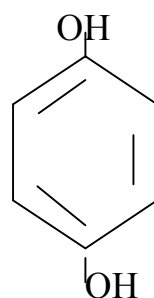
Молекуласи таркибида бензол халқаси билан боғланган икки ёки учта гидроксил гуруҳ тутган ароматик оксибирикмаларга икки ёки уч атомли феноллар дейилади. Икки атомли фенолларда гидроксил гураҳлар бир-бирига нисбатан орто-, мета-, ва пара- ҳолатларда жойлашиши мумкин:



Пирокатехин



Резорцин



гидрохинон

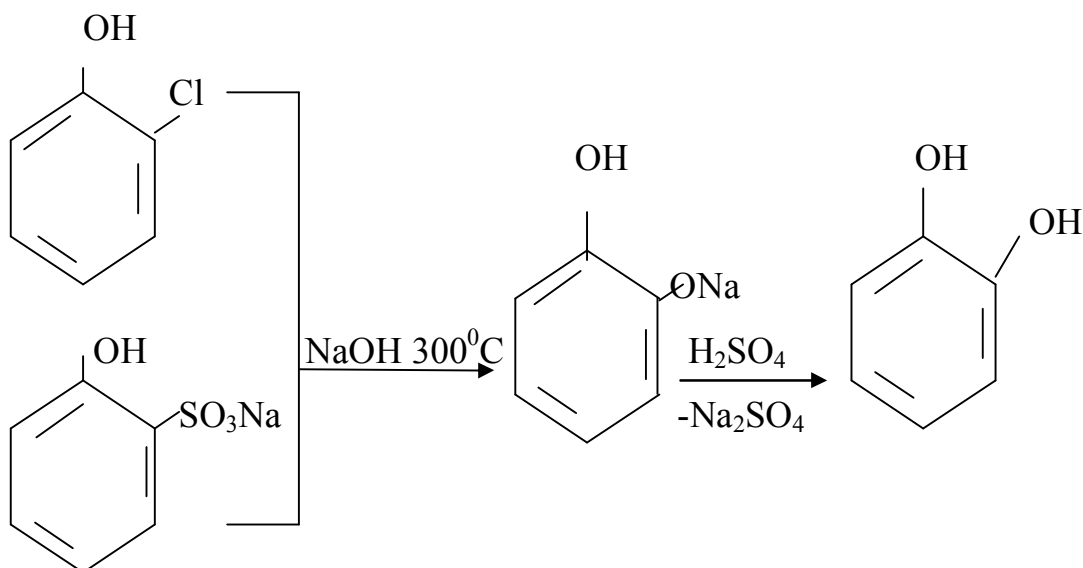
Икки атомли фенолларни номлашда кўпинча тривиал номлар қўлланилади. Масалан, о-диоксибензол - пирокатехин, м-диоксибензол – резорцин, п-диоксибензол – п-гидрохинон дейилади.

Икки атомли фенолларнинг айрим муҳим ҳосилалари табиатда кенг тарқалган. Улар кўпроқ ўсимлик дунёсида кенг тарқалган. [29]

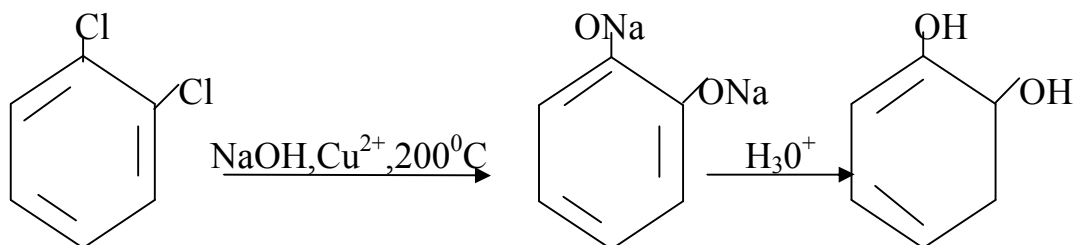
Олиниш усуллари

Икки атомли феноллар ҳам бир атомли фенолларни синтез усуллари билан олиш мумкин. Бунда энди тегишли ҳолатда жойлашган дигалогенли бирикмалар, дисульфокислоталар, хуллас тегишли субстрактлар бўлиши керак. Дастлаб икки атомли феноллар табиий смолалардан ажратиб олинган. Ҳозирги пайтда улар асосан синтетик усуллар билан олинади. []

Пирокатехин асосан о-хлорфенол ва о-фенолсульфокислотага ишқор таъсир этиб олинади.

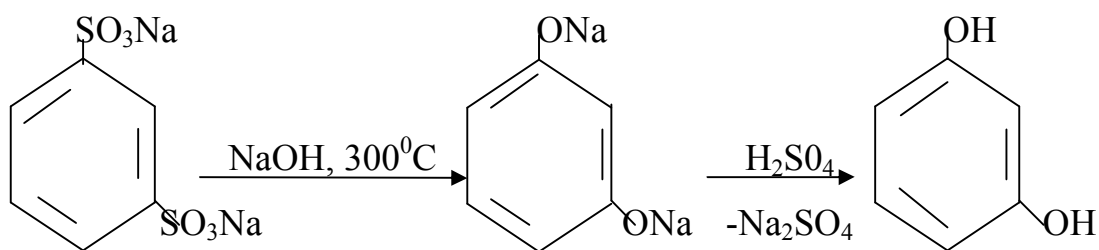


О-дихлорбензол юқори ҳароратда ишқор эритмаси билан Cu(II) – тузлари иштирокида ишланганда ҳам пирокатихин ҳосил қилади.

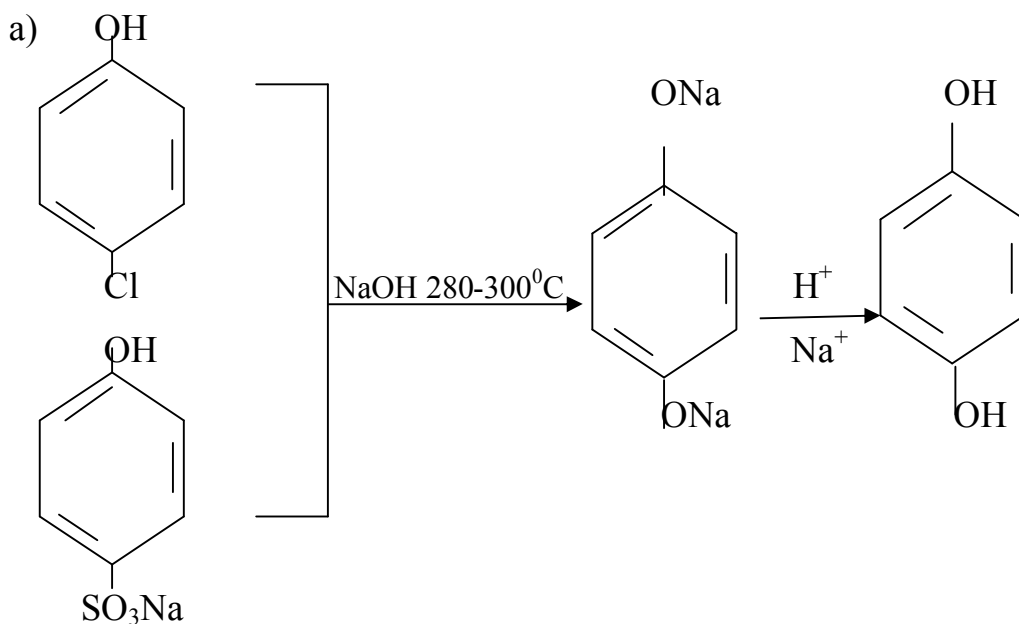


Фенолни оғир металл тузлари ва кислоталар иштирокида H₂O₂ ёки RCO₃H таъсирида гидроксилланганда пирокатехин ва гидрохинон аралашмаси олинади ва улар осон ажратилади.

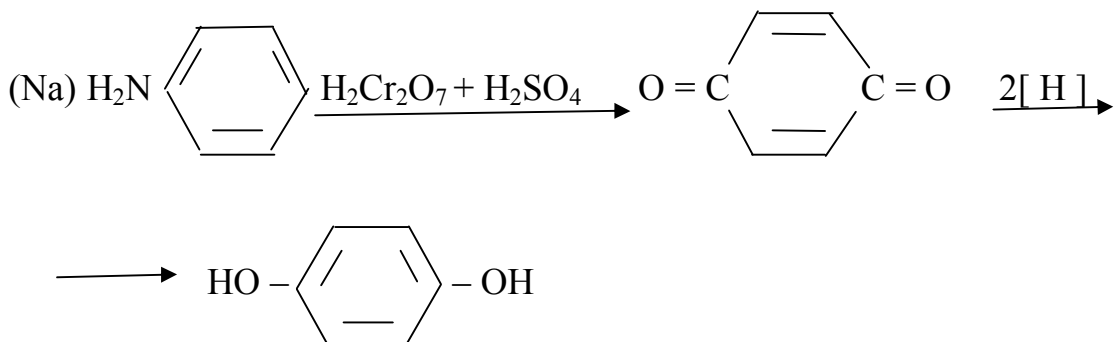
2. Резорцин эса саноатда м-бензолдисульфокислота тузини ишқор қўшиб суюқлантириш билан олинади.



3. Гидрохинон п - хлорфенол ёки п - оксифенолсульфокислотадан ишқор таъсирида олинади.



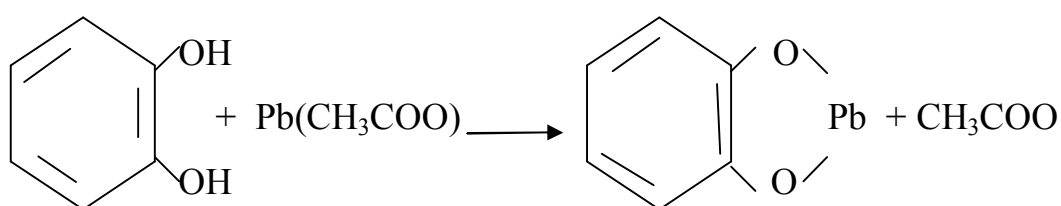
б) Анилин ёки фенол хромли аралашма билан оксидланганда ҳосил бўлган хинонни қайтариб олиш мумкин.



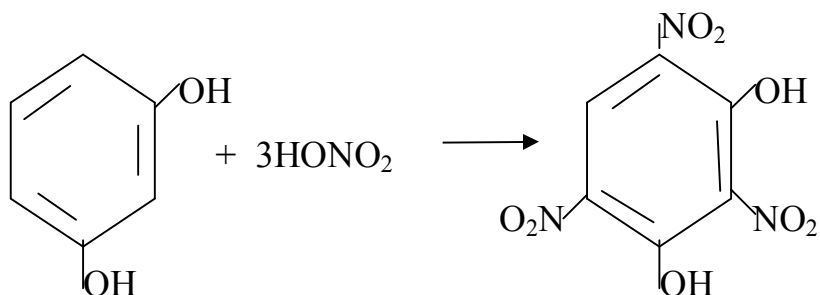
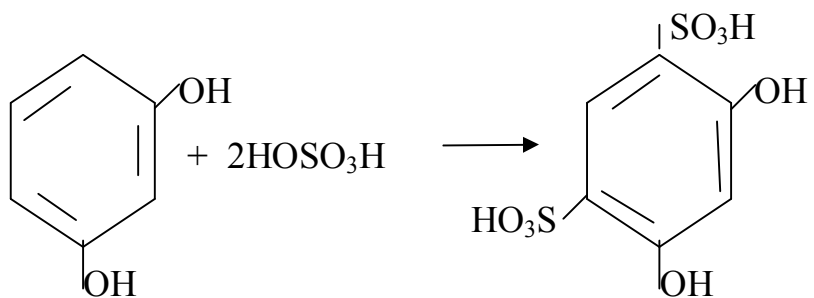
Икки атомли феноллар кристалл моддалар сувда яхши эрийди.

Кўп атомли феноллар ҳам фенолларга хос барча реакцияларга киришади. Аммо реакцияларда ўзига хос хусусиятлар намоён қилиш билан бирга бир атомли феноллардан кўра фаолроқ реакцияга киради.

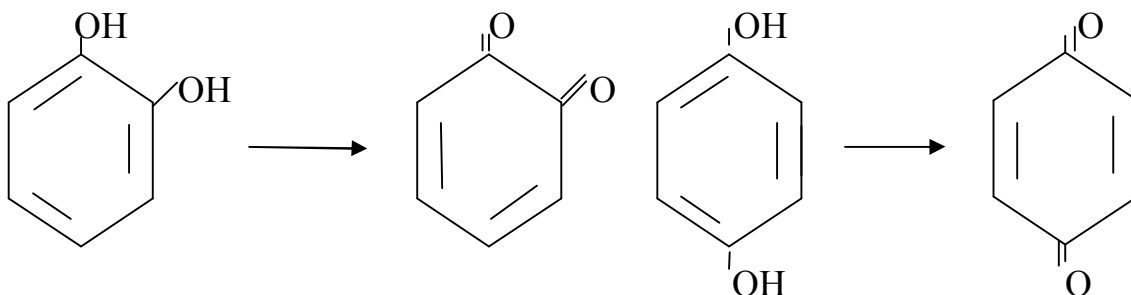
1. Икки атомли феноллардаги ОН водородининг кислотали хоссаси фенолдагидан кўра кучли. Натижада бошқа металллар билан тузлар ҳосил қилади. Масалан, пирокатехин қурғошин (II) –ацетати таъсирида сувда эримайдиган қурғошинли тузга айланади.



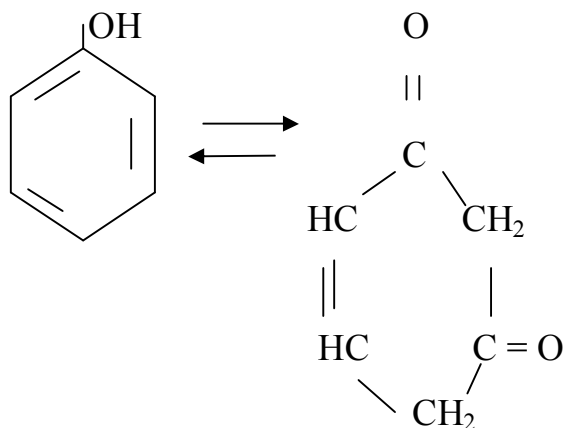
2. Икки атомли фенолларда электрофил ўрин алмашиниш реакциялари ҳамда конденсация реакциялари фенолга нисбатан осон боради. Натижада жуда юмшоқ шароитда ҳам ди- ва триал----- бирикмалар ҳосил қилади.



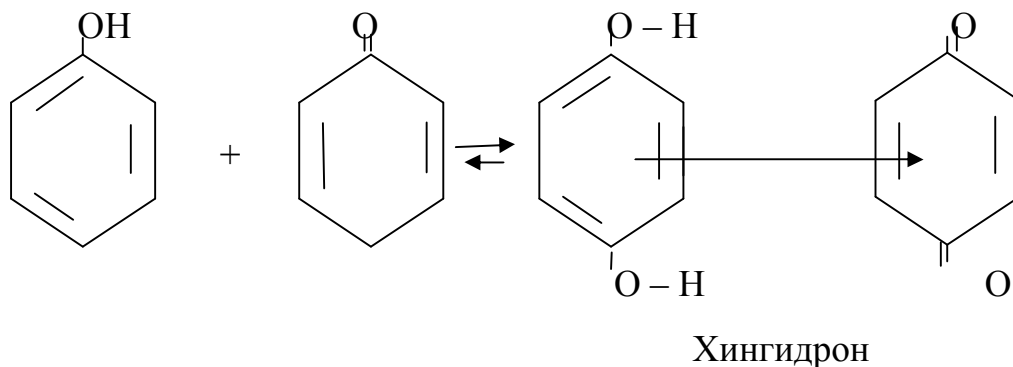
3. Икки атомли феноллар осон оксидланади. Шунинг учун кучли қайтарувчилик хоссага эга. Пирокатехин ва гидрохинон оксидланиб хинонлар ҳосил қилади.



4. Ароматик характер икки атомли фенолларда айниқса резорцинда кучсиз ифодаланган ва у таумер шакл – хинонга ўтиши мумкин.

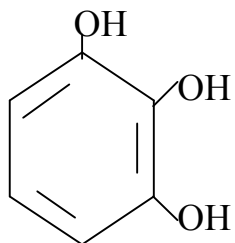


Гидрохинон FeCl_3 таъсирида ҳам жуда осон оксидланади. Унинг сули эритмаларидан қора-бинафша узометаллар ажратиб олиниб уни гидрохинон ва хинонни заряд силжиши (ўтиши) билан ҳосил бўлган косплекси хингидрон эканлиги аниқланган.

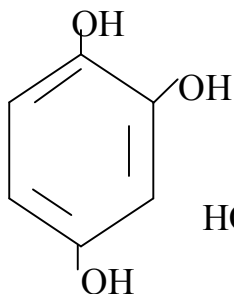


Уч атомли феноллар.

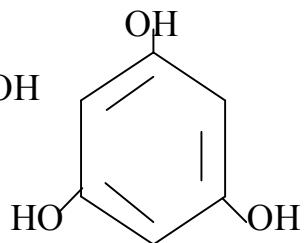
Бензол ядросидаги учта водород атоми ни гидроксил гуруҳга алмашинган ҳосилаларига уч атомли феноллар дейилади. Уч атомли фенол учта изомер шаклда учрайди. [31]



Пириалпол



оксигидрохинон



флороглюцин

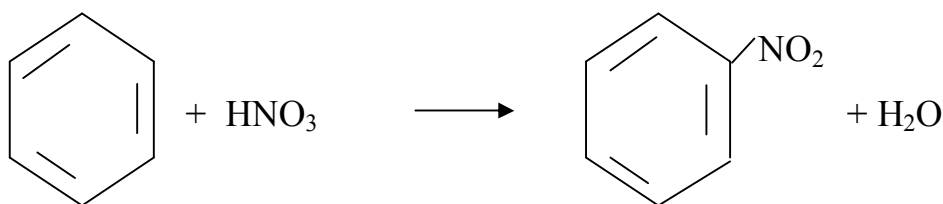
1.2. Гидроксиаренларда борадиган электрофил алмашиниш реакциялари. [32]

Бензол ва унинг гомологлари ҳамда ҳосилалари таркибига нитрогуруҳ киритиш реакциясига нитролаш деб аталади.

Нитролашнинг бориши ароматик бирикмаларнинг реакция қобилиятига, нитроловчи агентларнинг табиатига, реакция шароитига боғлиқ бўлади.

Реакцияларни олиб боришда нитроловчи агентларнинг электрофил кучини ва концентрациясини, реакция ҳароратини, давомийлигини, эритувчиларни ўзгартириш мумкин.

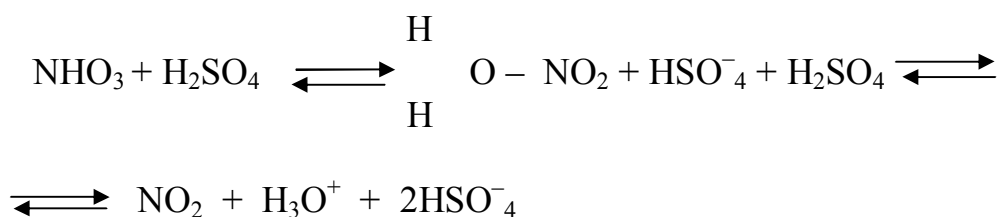
Бензол концентранган нитрат кислота билан жуда секин нитролаш реакциясига киришади ва нитробензолни беради:



Агар реакция концентранган нитрат ва сульфат кислоталар аралашмасида олиб борилса, реакциянинг тезлиги кескин ортади.

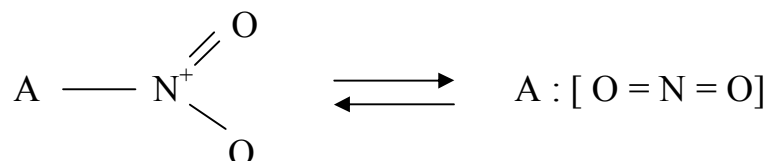
Умуман, бензол ва унинг гомологлари нитролаш реакцияси кислоталарнинг 1:2 нисабан аралашмасида 50-60°C атрофида олиб борилади.

Ароматик бирикмаларни нитролаш электрофил механизмда боради. Электрофил заррача вазифасини нитроний катиони бажаради, у эса қуйидагича ҳосил бўлади:

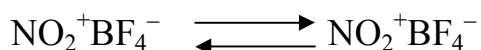


Нитрат кислота сульфат кислотада HO^- ва NO_2^+ ионларга диссоцияланади. Нитрат кислотанинг диссоцияланишидан олдин унинг гидроксил гуруҳи протонлашади. 1 моль нитрат кислота ва 2 моль сульфат кислота орасида реакция бориб, юқоридаги мувозанат рўй беради.

Умуман, нитроний катион бирор анион $-A$ билан боғланган бўлади $A-$ анионнинг табиатига қараб, озми ёки кўпми қутбланган боғ ($\text{N}^+ - A^-$) ҳосил бўлади ва натижада нитроловчи агентнинг фаоллиги ўзгаради:

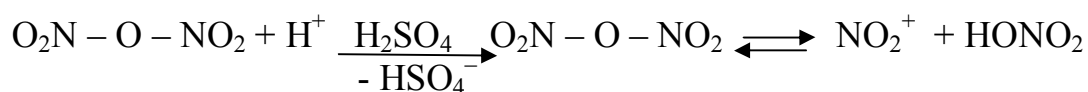


Нитроний катионининг жуда фаол тузлари $A = \text{BF}_4^-, \text{SbF}_6^-, \text{ClO}_4^-$ ва PF_6^- анионлари тутати. Бу тузларнинг фаоллигининг асосий сабаби, уларнинг таркибида нитроний ионнинг концентрацияси юқори:

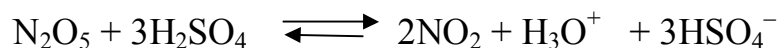


$\text{NO}_2^+ \text{BF}_4^-$ тузининг кристаллари рентгенструктур анализ қилиб, нитроний катионнинг тузилиши аниқланган. Нитроний катион чизиқли тузилишга эга бўлиб, азот sp -, кислород эса sp^2 - гибридланиш ҳолатларида бўлади. Азотнинг гибридланган иккита орбиталлари чизиқли, гибридланган орбиталлари эса ўзаро перпендикуляр жойлашган бўлади.

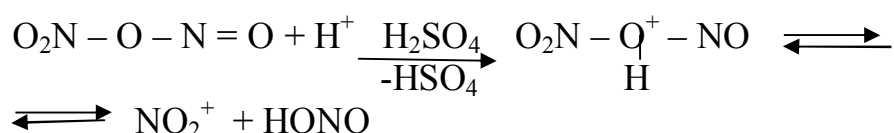
Азот (V)- оксиди кучли нитроловчи агентлар қаторига киради. Унинг фаоллигини ошириш учун сульфат кислота ёки BF_3 қўшилади. Катализатор азот оксидининг марказий кислород атоми билан таъсирлашиб комплекс ҳосил қилади. У диссоциацияга учраб, нитроний катион ва нитрат кислота молекуласини беради:



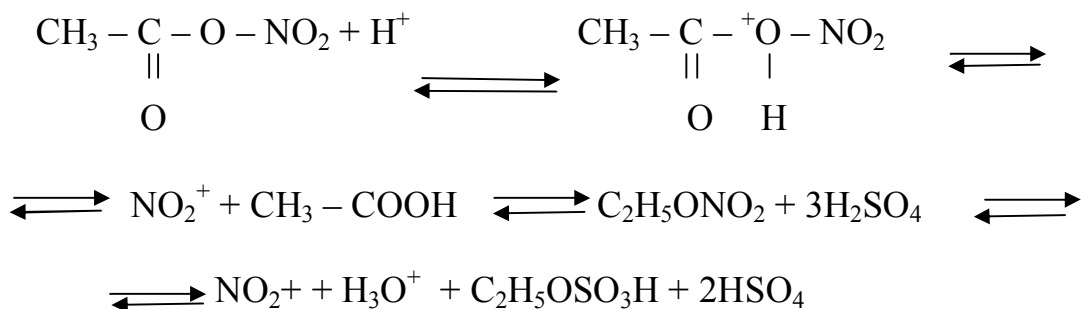
Бу аралашманинг молекуляр массаси криоскопик усул билан аниқланганда 1 моль азот (V)- оксиди ва 3 моль сульфат кислота иштирок этиши, яъни олтита заррача борлиги топилган:



Азот (IV)-оксидининг димери ҳам протон ва апротон катализаторлар H_2SO_4 , AlCl_3 , BF_3 таъсирида:

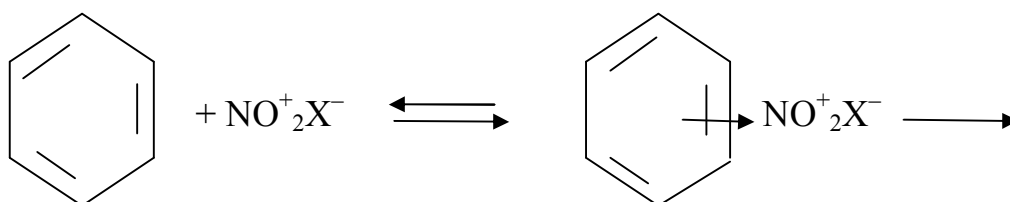


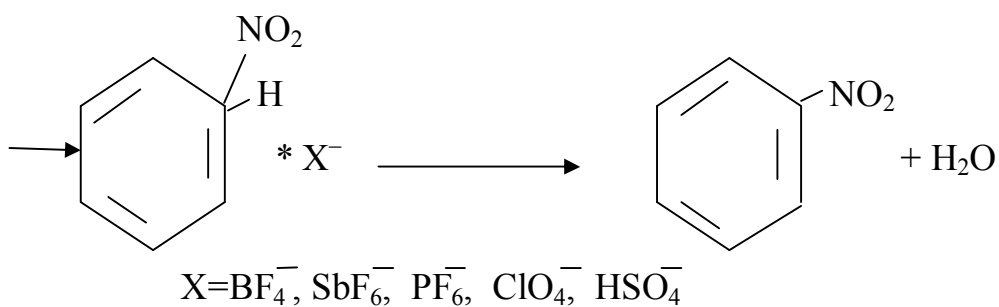
Ацетил- ва этилнитратлар ҳам концентрланган сульфат кислота билан таъсирлашиб кучли нитроловчи эгентларга ўтади:



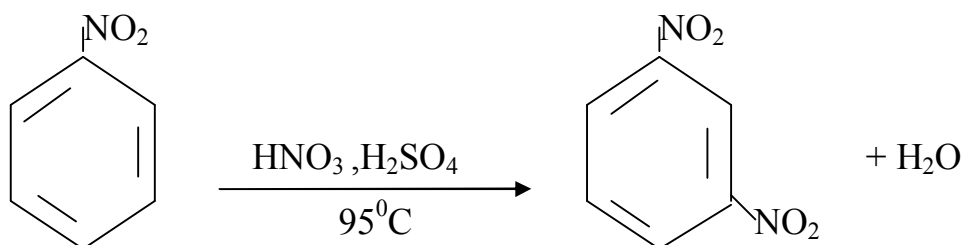
Бу нитроловчи агентлар билан фаол ароматик бирикмаларни нитролаш мумкин. Масалан, полиҳалқа ва гатероҳалқа тутган бирикмалар ацилнитратлар – $\text{CH}_3\text{COO}-\text{NO}_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}-\text{NO}_2$ билан нитроланади.

Ароматик бирикмаларни нитролаш турли ўтиш ҳолатлари $-\pi$ ва $-\sigma$ комплекслар ҳосил қилиш билан боради. Электрофил заррача вазифасини нитроний катион ёки унинг бошқа анионлар билан ҳосил қилган ион жуфтлари $\text{NO}_2^+ \text{X}^-$ бажаради:

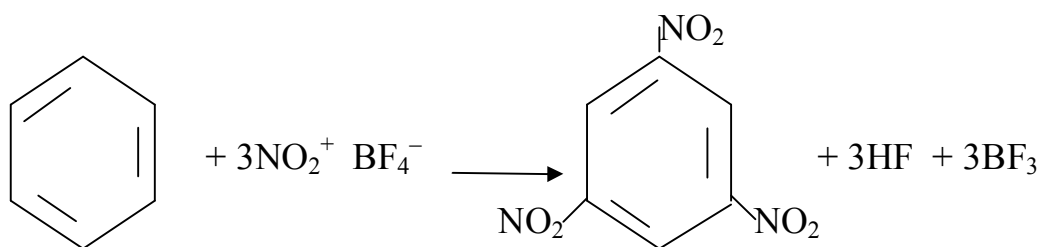




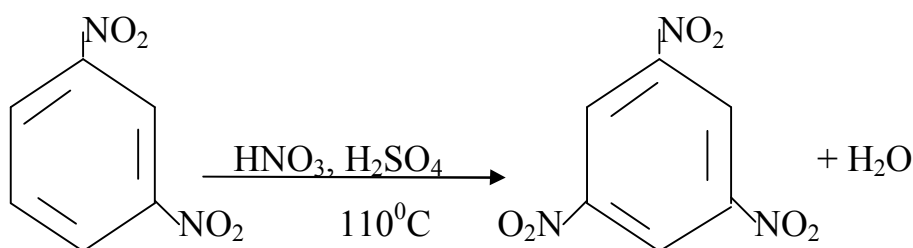
Бензол халқасига иккинчи нитрогуруҳни киритиш нисбатан қийинлашада, чунки NO_2 кучли электроакцептор ўринбосардир. Шунинг учун нитролаш концентрланган нитрат ва сульфат кислоталар аралашмаси билан 95°C да олиб борилади:



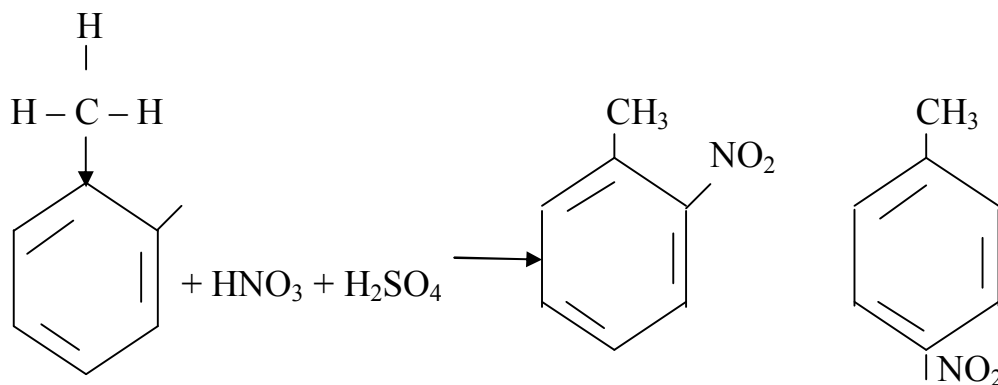
Агар бензол нитроний тетрафторборат билан нитроланса озгина бўлса ҳам 1,3,5-тринитробензол ҳосил бўлади:



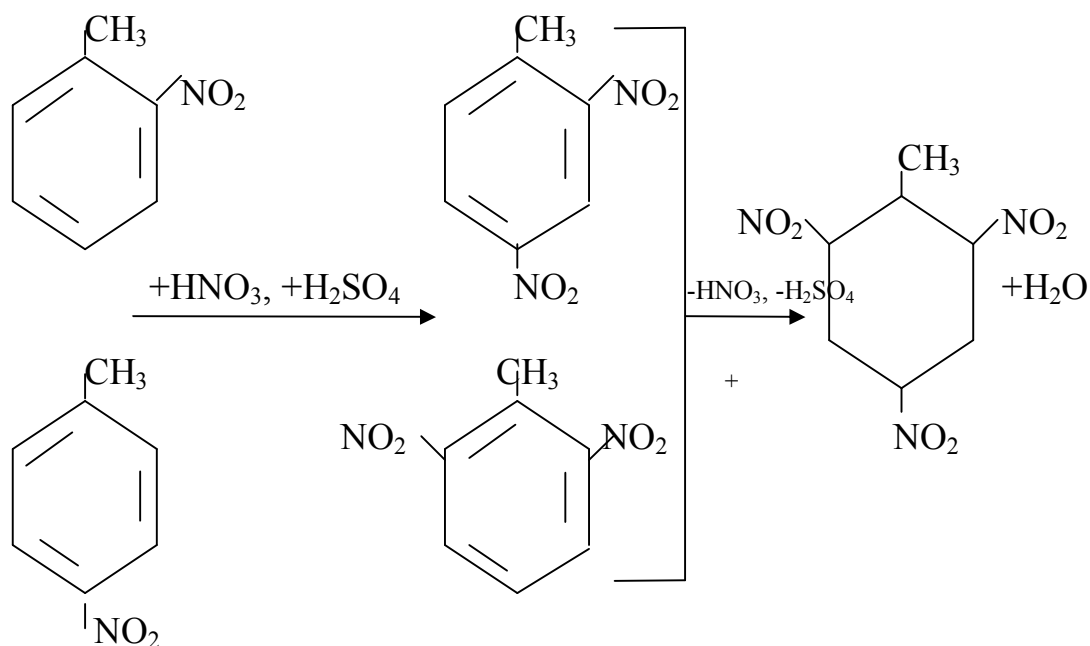
м – Динитробензолни нитролаш эса юқори хароратда (110°C) сувсиз нитрат кислота билан олеум иштирокида олиб борилади:



Бензолга нисбатан унинг гомологлари нитролаш реакциясига осон киришади, чунки алкил гуруҳ халқанинг фаоллигини оширади. Толуол нисбатан юқори фаолликка эга бўлган ароматик бирикма, чунки метил гуруҳ ўзининг +I ва +M таъсирлари ҳисобига халқанинг орто- ва пара-ҳолатларининг электрон булути зичлигини оширади:



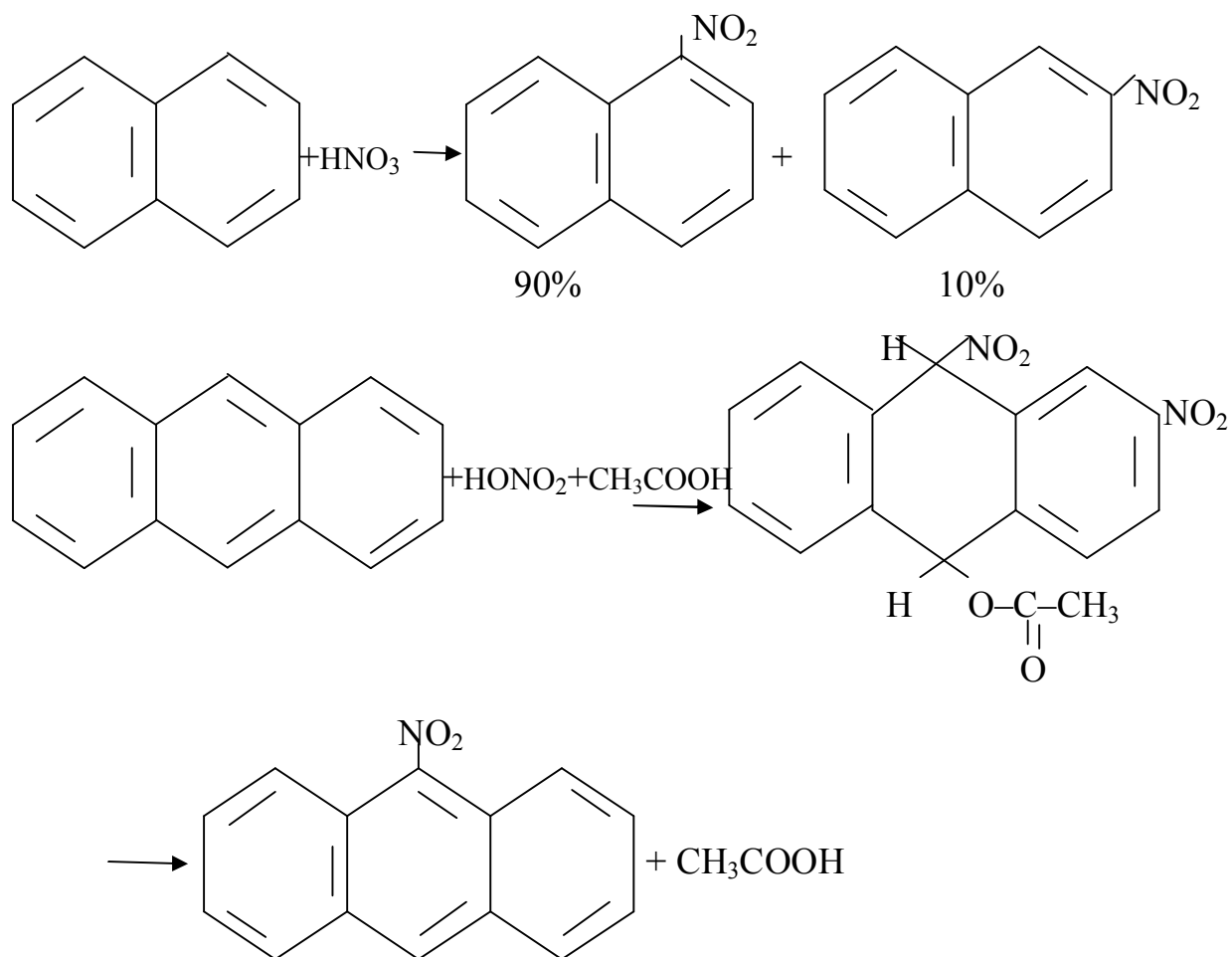
Толуолни нитролаш саноат аҳамиятига эга бўлиб, реакция натижасида 2,4,6-тринитротолуол ҳосил бўлади. Дастлаб о- ва п-нитротолуол кейин эса динитротолуол ва ниҳоят 2,4,6-тринитротолуол ҳосил бўлади:



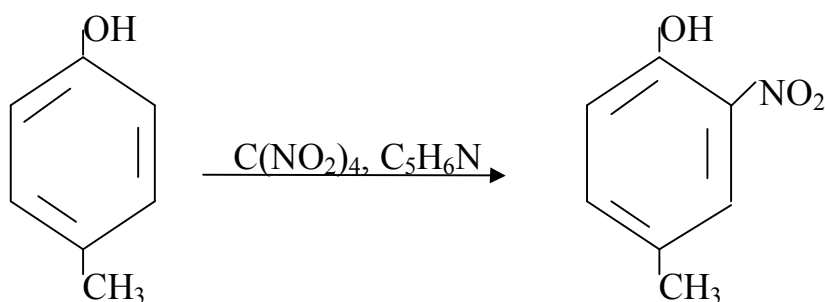
Толуол молекуласига биринчи нитрогуруҳни киритиш оддий нитроловчи аралашма ёрдамида 20⁰Сда иккинчисини концентранган нитрат ва сульфат кислота билан 60⁰Сда ва ниҳоят учинчисини киритиш 110⁰Сда олиб борилади.

2,4,6-тринитротолуол кучли портлаш хусусиятига эга, шунинг учун ўқдорилар тайёрлашда ишлатилади.

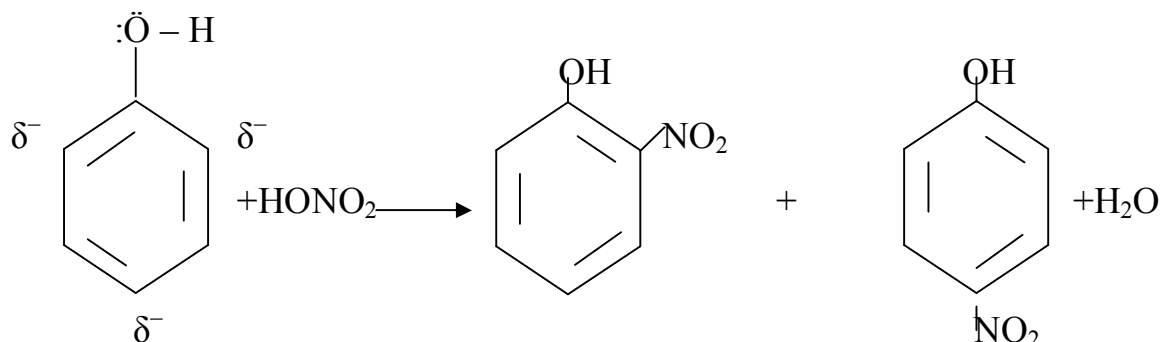
Нафталин ва айниқса антрацен бензолга нисбатан осон нитроланади. Нафталин концентранган нитрат кислота билан антрацен эса нитрат кислотанинг сирка кислотадаги эритмасида нитроланади:



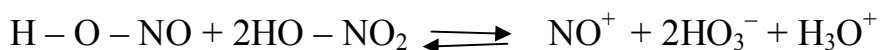
Фенол ва ароматик аминларни нитролаш учун жуда майин нитролови реагентлар – $\text{C}(\text{NO}_2)_4$ ва суюлтирилган нитрат кислота ишлатилади:



Фенол осон нитроланади, чунки ОН гуруҳ кучли электронодор ўринбосар бўлганлиги учун халқанинг фаоллигини оширади. Шунинг учун нитролаш суялтирилган нитрат кислота билан 20⁰Сда олиб борилади:

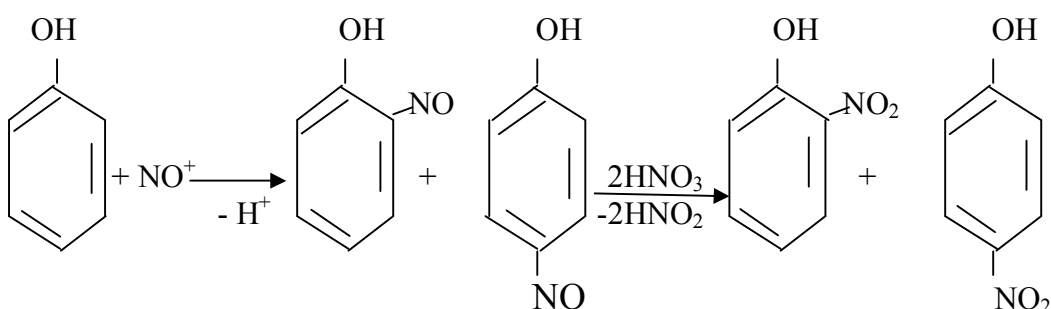


Реакция нитрат кислота таркибидаги нитрит кислотадан ҳосил бўладиган нитрозоний катионининг ҳужуми билан боради:

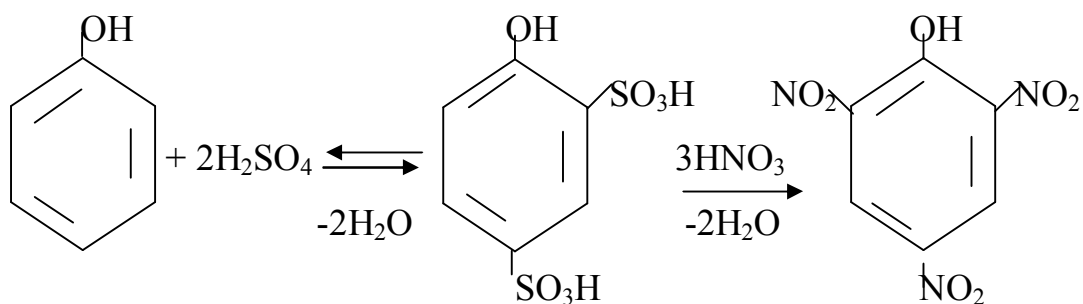


Нитрозоний катион электрофил реагент бўлиб, фенол билан S_E2 механизмда реакцияга киришади.

Реакция натижасида о- ва п-нитрозофеноллар ҳосил бўлади, улар нитрат кислота ҳисобига оксидланиб, нитробирикмаларга ўтади:

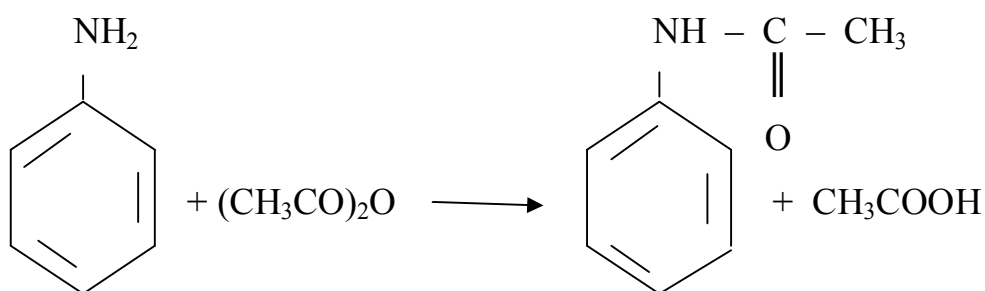


Фенол молекуласига тўғридан-тўғри бир неча нитрогуруҳни киритиб бўлмайди. Бундай бирикмаларни олиш учун, дастлаб фенол сульфоланади ва фенол дисульфокислотага айлантирилади. Сўнггра о- ва п-ҳолатда жойлашган сульфокислота қолдиғи нитрогуруҳ ёрдамида сиқиб чиқарилади, ҳатто фенолнинг бўш о-ҳолатига ҳам учинчи нитрогуруҳ киритилади:

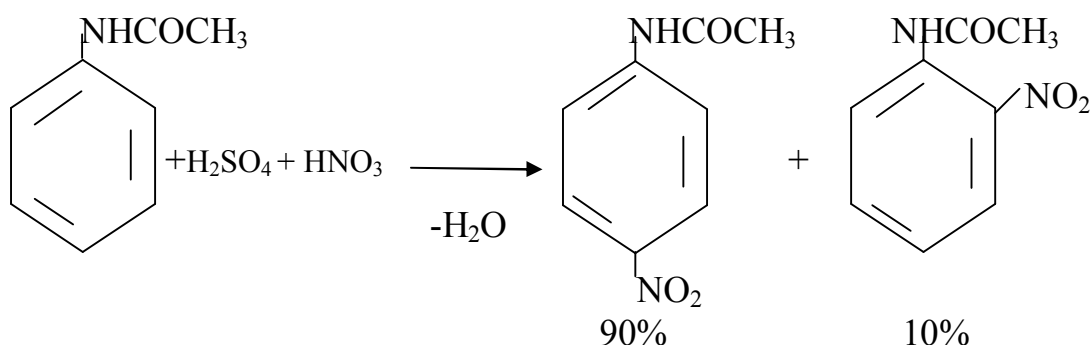


Ароматик аминларни тўғридан-тўғри нитролаш мумкин эмас, чунки улар нитрат кислота таъсирида оксидланади ёки туз беради. Бу туз нитроланса, асосан м-нитроаминобирикма ҳосил бўлади.

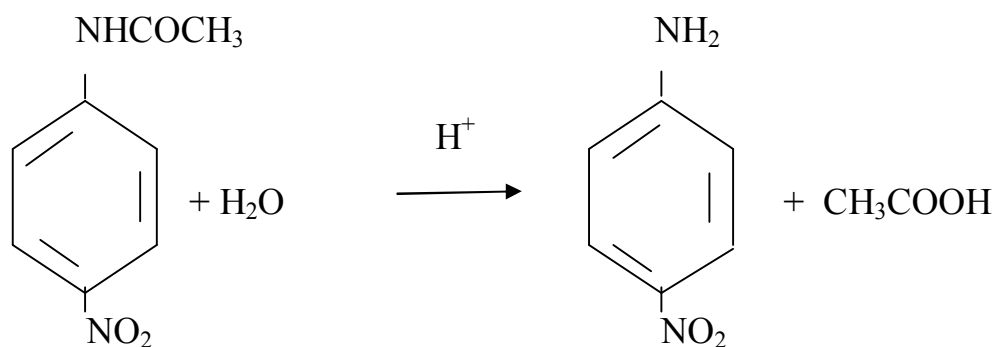
о- ва п-нитроаминобирикмаларни синтез қилиш учун, дастлаб аминогуруҳни ациллаш орқали ҳимоя қилинади ва ацетоаминогуруҳга айлантирилади. Шундай қилинса, оксидланиш реакциялари бормайди.



Ацетиламиногуруҳ электронодонор хусусиятини сақлаб қолади, кираётган нитрогуруҳни о- ва п- ҳолатга йўналтиради. Агар нитролаш реакцияси паст ҳароратда (0°C) олиб борилса, асосан п-изомер ҳосил бўлади:

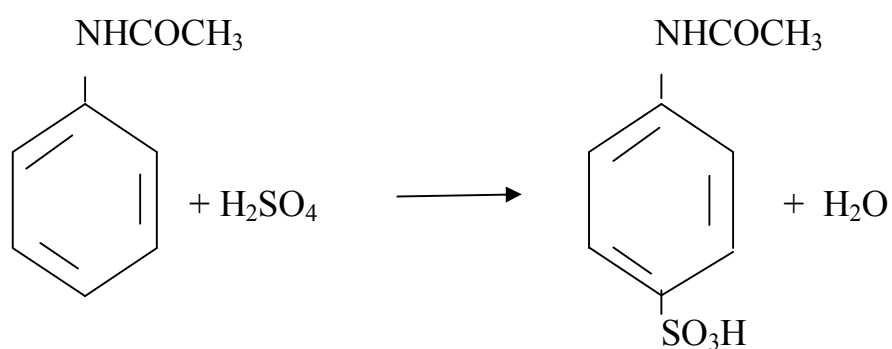


Бу аралашма суялтирилган ишқор ёки кислота билан қиздирлса, фақат п-нитроанилин ажратиб олинади:

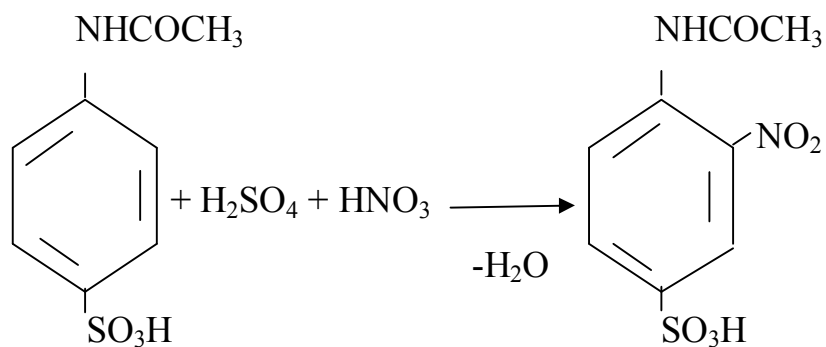


о- нитроанилин ёки о-нитроацетанилид олиш учун икки хил усулдан фойдаланилади:

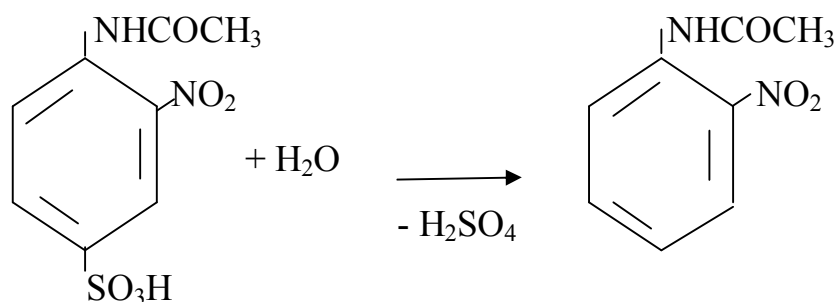
1. Ацетанилид сульфат кислота билан сульфоланади:



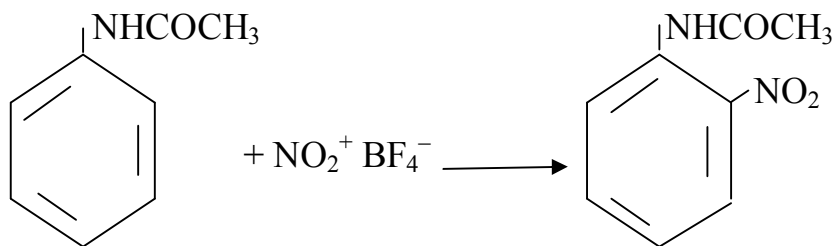
Ҳосил бўлган сульфобирикмага нитроловчи аралашма таъсир этилса, нитролаш реакцияси кетади:



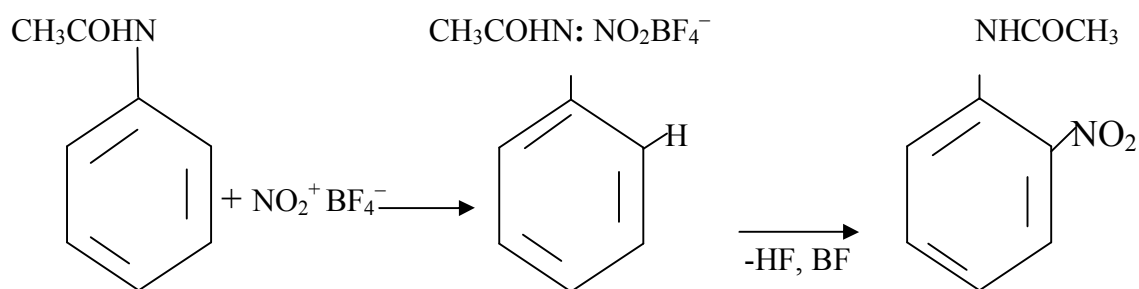
Сульфогуруҳни чиқариб юбориш учун реакция маҳсулоти сув билан қайнатилади:



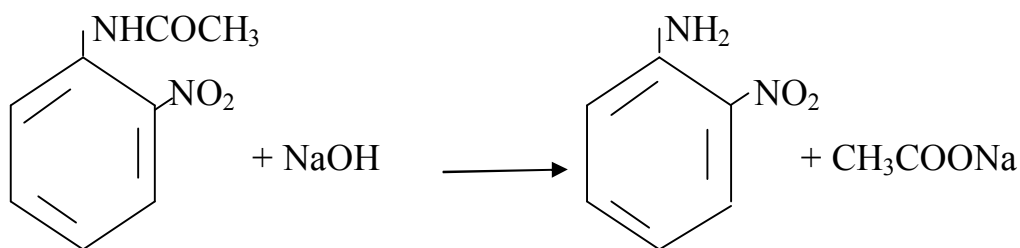
2. Агар ацетанилид нитроний тетрафторборат билан нитроланса, фақат о-нитроацетанилид ҳосил бўлади:



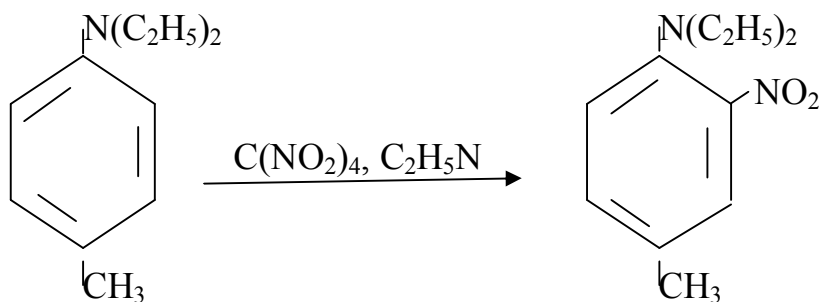
Бу реакцияда азотнинг тақсимланмаган электронлари ҳисобига комплекс ҳосил бўлади ва ички молекуляр ўзгариш ҳисобига о-нитроацетанилидга ўтади:



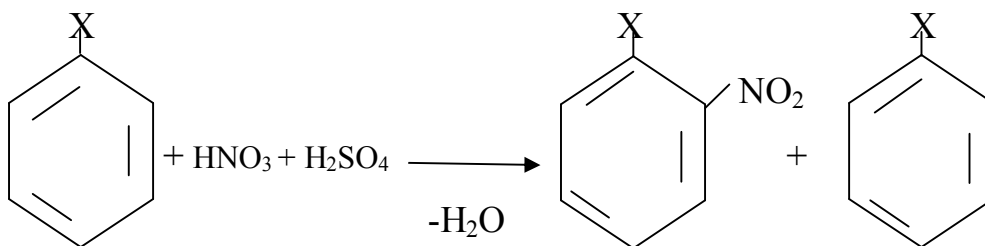
о-нитроацетанилид гидролиз қилинса, о-нитроанилинга айланади:



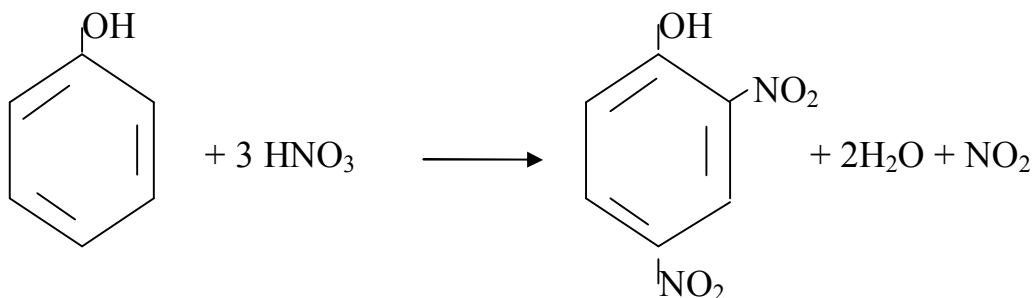
Учламчи аминларни нитролаш тетранитрометан – $\text{C}(\text{NO}_2)_4$ билан пиридин эритмасида олиб борилади:



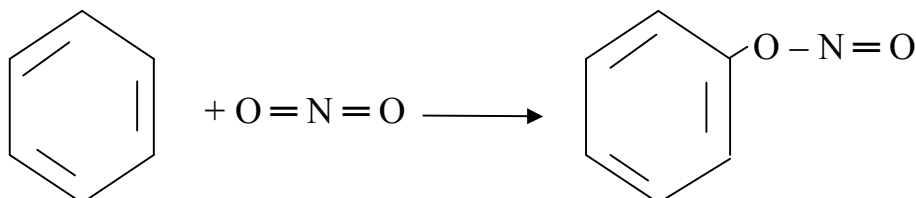
Галогенбензолларни нитроллаш нисбатан қийин боради. Галоген атоми кучли индукцион таъсирга эга бўлганлиги учун бензол ҳалқаси электрофил алмашиниш реакциясига ёмонроқ киришади. Аммо галогенбензол нитроловчи аралашма билан 150°C да узоқ вақт давомида қиздирилса, орто- ва пара-галогеннитробензолларнинг аралашмаси ҳосил бўлади:



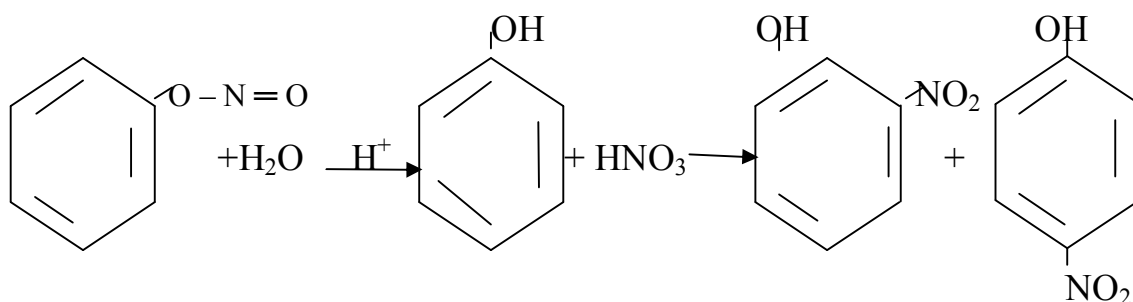
Ароматик углеводородларни нитролаш вақтида қўшимча реакциялар боради. Айниқса катализатор $-\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ иштирокида бензол оксидланиб фенолга, у нитролашга учраб 2,4-динитрофенолга ўтади:



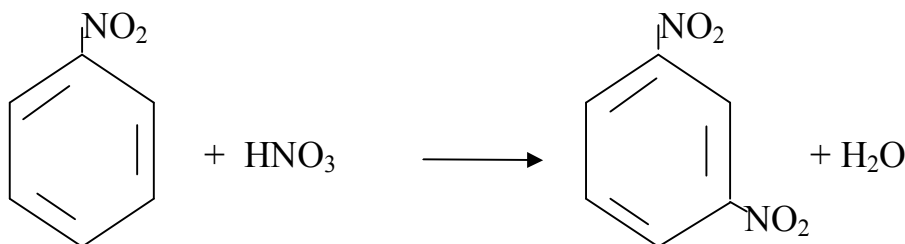
Агар нитролаш реакциясида нитроний катион бензол ҳалқасига кислороди билан ҳужум қилса нитрозэфир ҳосил бўлади:



Унинг сув билан гидролизи фенолни беради. Фенол эса жуда осон нитроланади ва о-, п-нитрофенолларни ҳосил қилади:

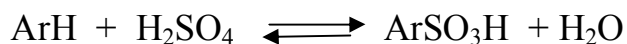


Реакцияда қўшимча маҳсулот сифатида яна м-динитробензол ҳосил бўлади:



Ароматик бирикмалар молекуласи таркибига сульфогуруҳ киритиш реакциясига сульфолаш деб аталади.

Ароматик бирикмаларни сульфолаш сульфат кислота, олеум, сульфат ангидрид, хлорсульфон кислота, SO2+HCl ва AlCl3, пиридин сульфотриоксид, диоксансульфотриоксидлар билан олиб борилади. Сульфолаш электрофил ўрин алмашилиш реакцияси бўлиб, уни умумий ҳолда қуйидагича ёзиш мумкин.

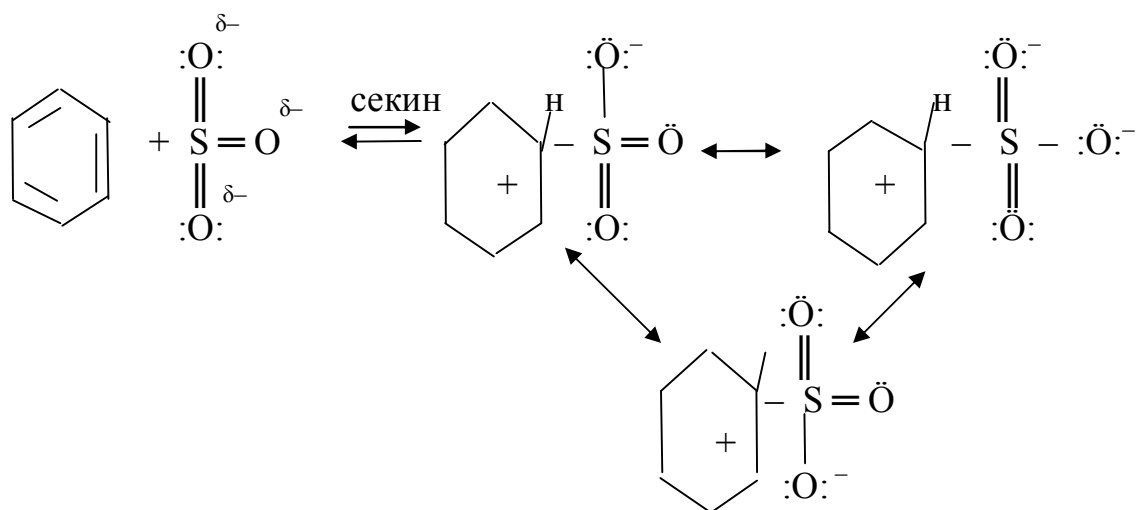


Бензолни сульфолаш тутайдиган сульфат кислота (сульфат кислотада сульфат ангидриди эриган) билан олиб борилади.

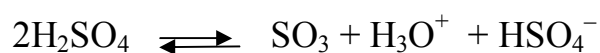
Сульфолаш реакциясининг механизми хлорлаш, нитролаш реакция механизмлари каби батафсил ўрганилган эмас. Эҳтимол, асосий сульфововчи реагент вазифасини тутайдиган сульфат кислотадаги сульфат ангидриди бажаради.

Сульфолаш жараёни бензол молекуласининг бир жуфт электронларини сульфат ангидриднинг олтингугурт атомига беришдан бошланади. Икки сабабга кўра олтингугурт электрон жуфтларининг акцептори вазифасини ўтайди. Биринчидан, олтингугурт атомининг электроманфийлиги ($\alpha = 2,5$)

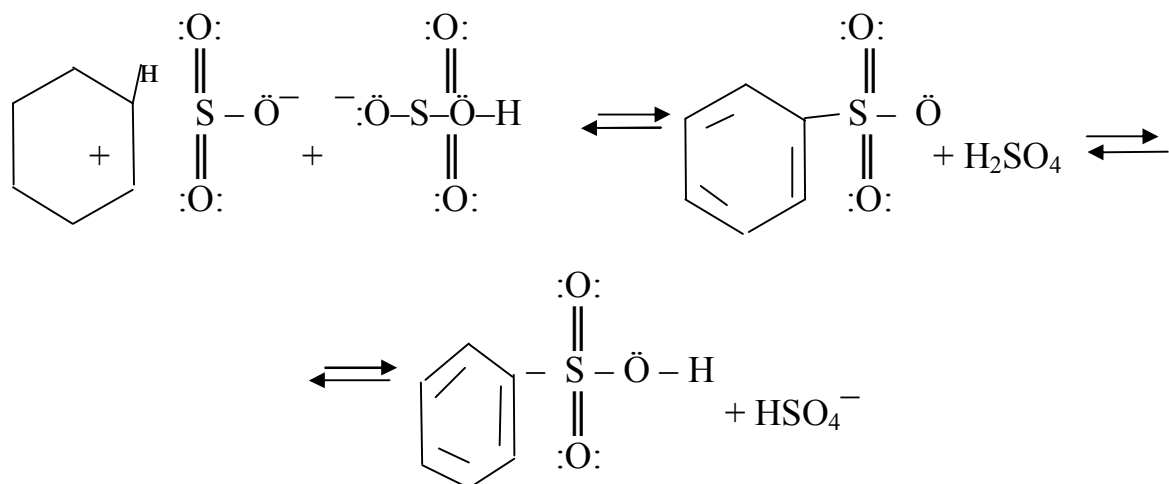
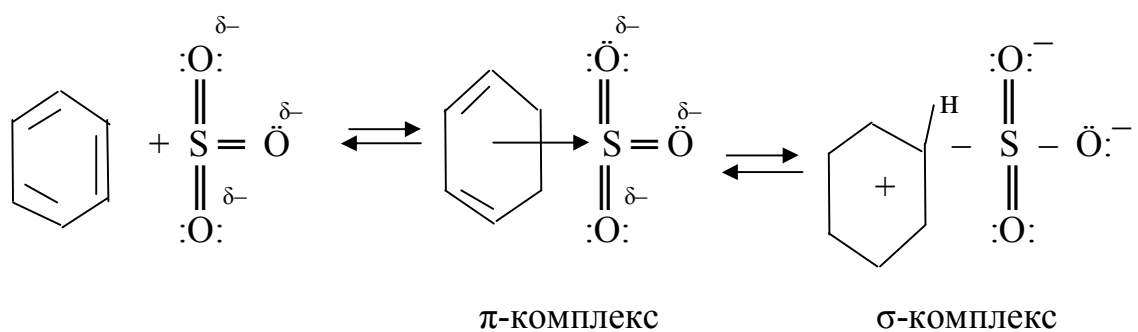
кислородга нисбатан ($\alpha = 3,5$) кичик бўлганлиги учун, унда электрон булути зичлигининг каммати мавжуд. Иккинчидан, ҳосил бўладиган SO_3 -гуруҳланишнинг резонанс барқарорлигида бўлади:



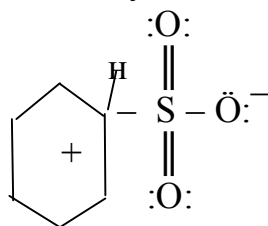
Сульфат ангидрид олеумда эркин ҳолда ва сульфат кислотада куйидагича ҳосил бўлади:



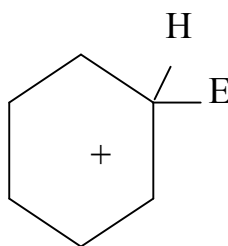
Сульфат ангидрид берзол билан куйидагича реакцияга киришади:



Реакция натижасида ҳосил бўлган σ –комплекс



Биқутбланган ион бўлиб, бошқа электрофил ўрин алмашиниш реакцияларидаги σ – комплекс эса карбиотиондан иборат



Сульфолаш бошқа электрофил ўрин алмашиниш реакцияларидан фарк қилади. Биринчидан, у қайтар жараён, иккинчидан эса реакция учун озгина миқдорда изотоп эффект мавжудлиги характерли ҳисобланади. Бу реакциянинг асосий хусусиятини яхшироқ тушуниш учун унинг энергетик профилини кўздан кечириш лозим. Сульфолаш реакциясида SO_3 ни бензол - SO , аддуктидан тартиб олиш учун энергетик тўсиқ жуда кам энергия талаб этади, чунки реакция қайтар ва σ – комплекснинг икки томонидаги энергетик тўсиқ баландлиги тахминан бир хил. Демак, ўтиш ҳолатлари энергиялари ҳам бир хил бўлади.

Биқутбланган σ –комплексдан протонни тартиб олиш бошқа σ –комплексдан протонни тартиб олишга қараганда қийинроқ бўлади. Бунинг сабаби шуки, биқутбланган σ –комплексдан протонни тартиб оладиган қарши анион $:\text{O}^-\text{SO}_3\text{H}$ ни комплексга яқинлашиши қийин, чунки бу анион билан комплексдаги SO_3 гуруҳнинг манфий заряди орасида бир-бирини итариш содир бўлади.

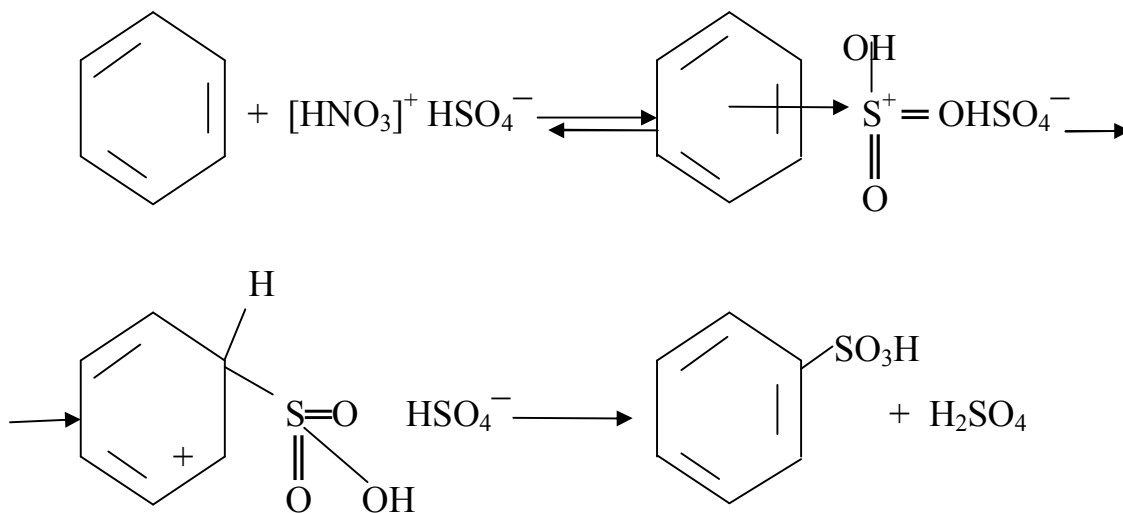
Шундай қилиб, реакциянинг охириги босқичида σ –комплексдаги C-H боғдан протонни тартиб олиш нитролаш ва галогенлаш реакцияларидагига нисбатан жуда секин боради, бунинг натижасида қисман изотоп эффект содир бўлади.

σ -комплексдаги C – H боғни узишга қараганда C – D боғни узиш учун энергия кўпроқ талаб этилади. Демак, ҳар гал молекула охирги ўтиш ҳолатлари орқали ўтганда C – D боғни узиш учун C – H боғга нисбатан энергия кўп сарф бўлади.

Протонлашган сульфат ангидрид сульфат кислотада ҳосил бўлади ва кислота қолдиғи билан ион жуфтини беради:

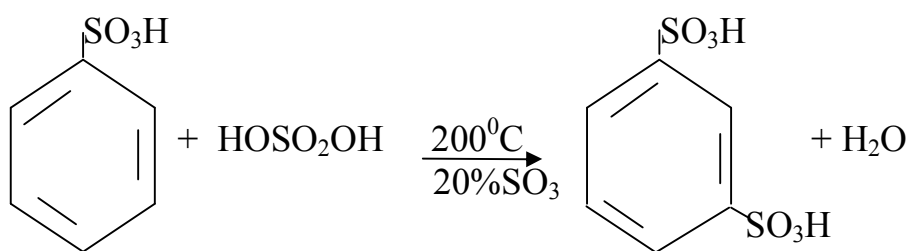


Ион жуфти бензол ҳалқасига ҳужум қилади ва ўтиш комплексларини (π -ёки ЗКК ҳамда σ -ёки зич ион жуфти) ҳосил қилади:



Сульфолаш реакциясининг бошқа электрофил реакциялардан фарқи шуки, бу реакция қайтардир, яъни сульфолаш жараёнида ҳосил бўлган сув сульфобирикмани гидролизлайди. Шу сабабли олеум таркибида сульфат ангидриднинг миқдори қанча кўп бўлса, реакция шунча яхши боради.

Бензол ҳалқасига биринчи сульфогуруҳ киритиш паст ҳароратда боради. Лекин иккинчи сульфогуруҳни киритиш учун эса 200⁰Сдан юқорида 20%ли олеум билан қиздириш талаб қилинади:

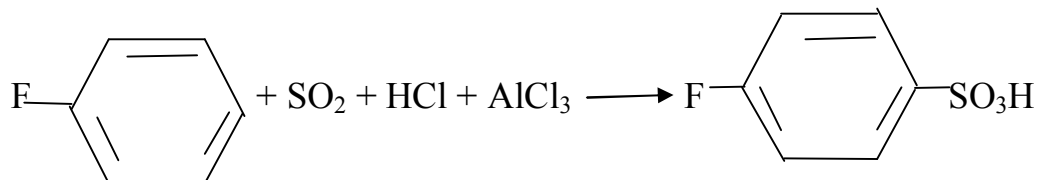


Сульфобирикмалар олишнинг иккинчи усулида 1 моль ароматик бирикма 2 моль хлорсульфон кислота таъсир эттирилади:



Бу усулнинг афзаллиги шундаки, ҳосил бўлган сульфохлорид сувда ёмон эрийди ва шунинг учун уни осонлик билан ажратиб олинади.

Сульфокислота олишнинг учинчи усулида ароматик бирикмаларга олтингугурт (IV)-оксиди, концентрланган хлорид кислота ва AlCl_3 таъсир эттирилади:

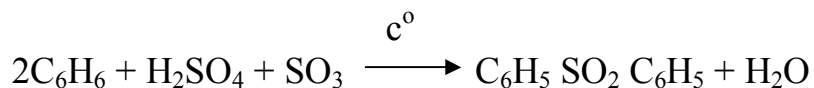


Ароматик бирикмаларни сульфолашда турли реакциялар боради:

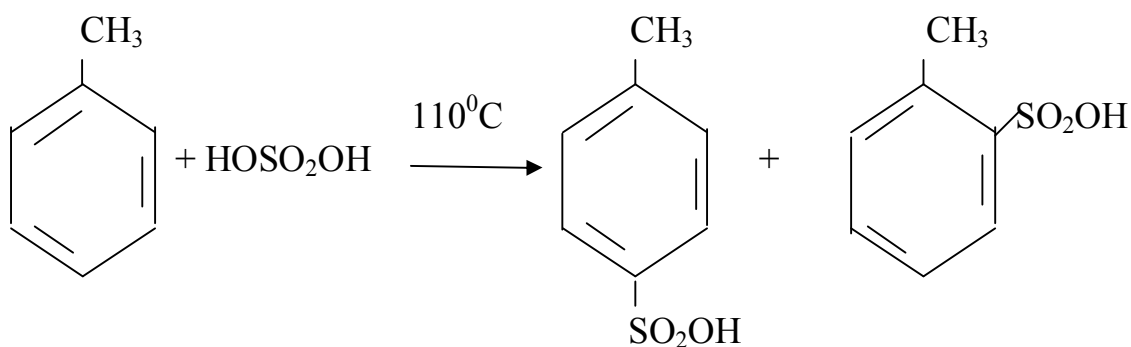
Биринчи реакция – сульфолаш реакциясининг қайтар реакция эканлигидир.

Иккинчи қўшимча реакция – оксидланиш бўлиб, бу юқори ҳароратда тезлашади. Бунда реакция аралашмаси бутунлай кўмирга айланади ва сульфат ангидрид ажралиб чиқади.

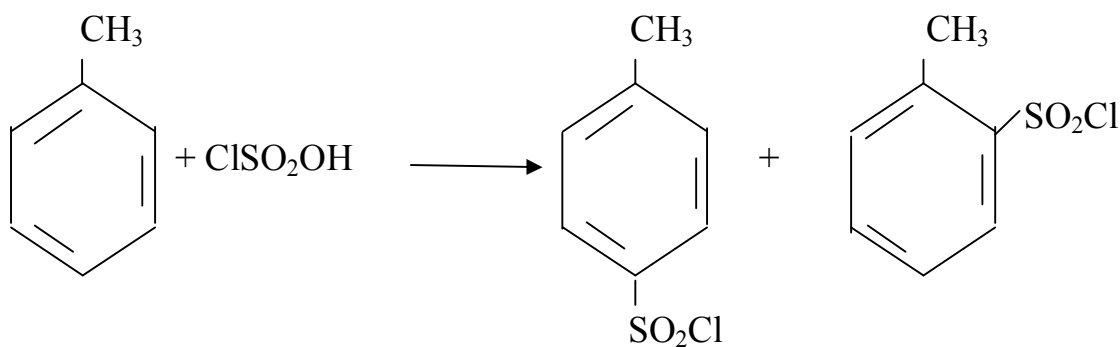
Учинчи қўшимча реакция – сульфонлар ҳосил бўлади:



Бензолга нисбатан унинг гомологлари осонроқ сульфоланади. Бу реакция 110°C да концентрланган сульфат кислота билан боради ва асосан пара- ҳамда озгина миқдорда орто- толуолсульфокислота ҳосил бўлади:

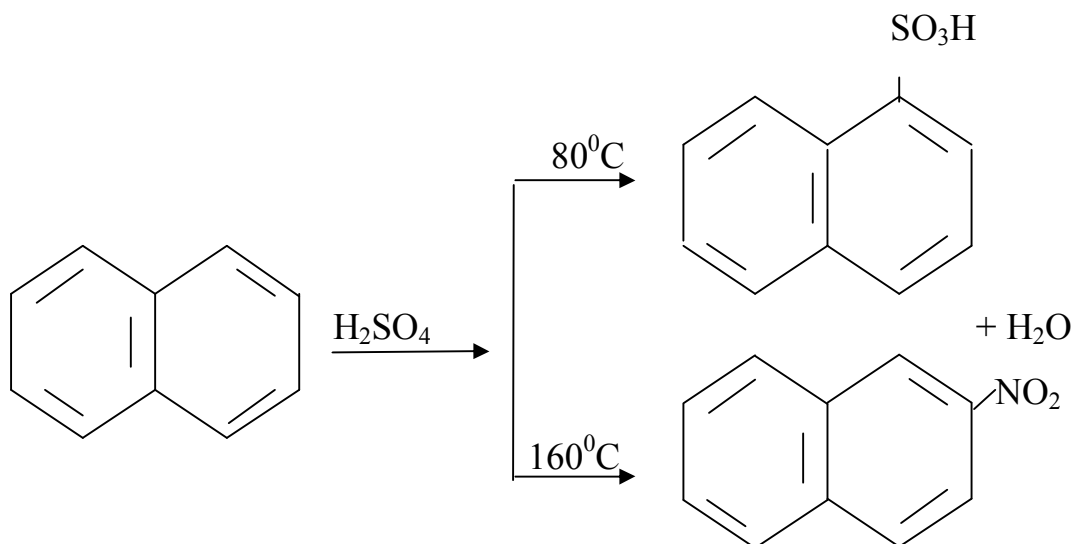


Толуолни сульфохлорлаш сахарин олишнинг бир босқичи ҳисобланади. Сульфохлорлаш хлорсульфон кислота билан олиб борилади. Реакция натижасида пара- ва орто- толуолсульфохлоридларнинг аралашмаси ҳосил бўлади:

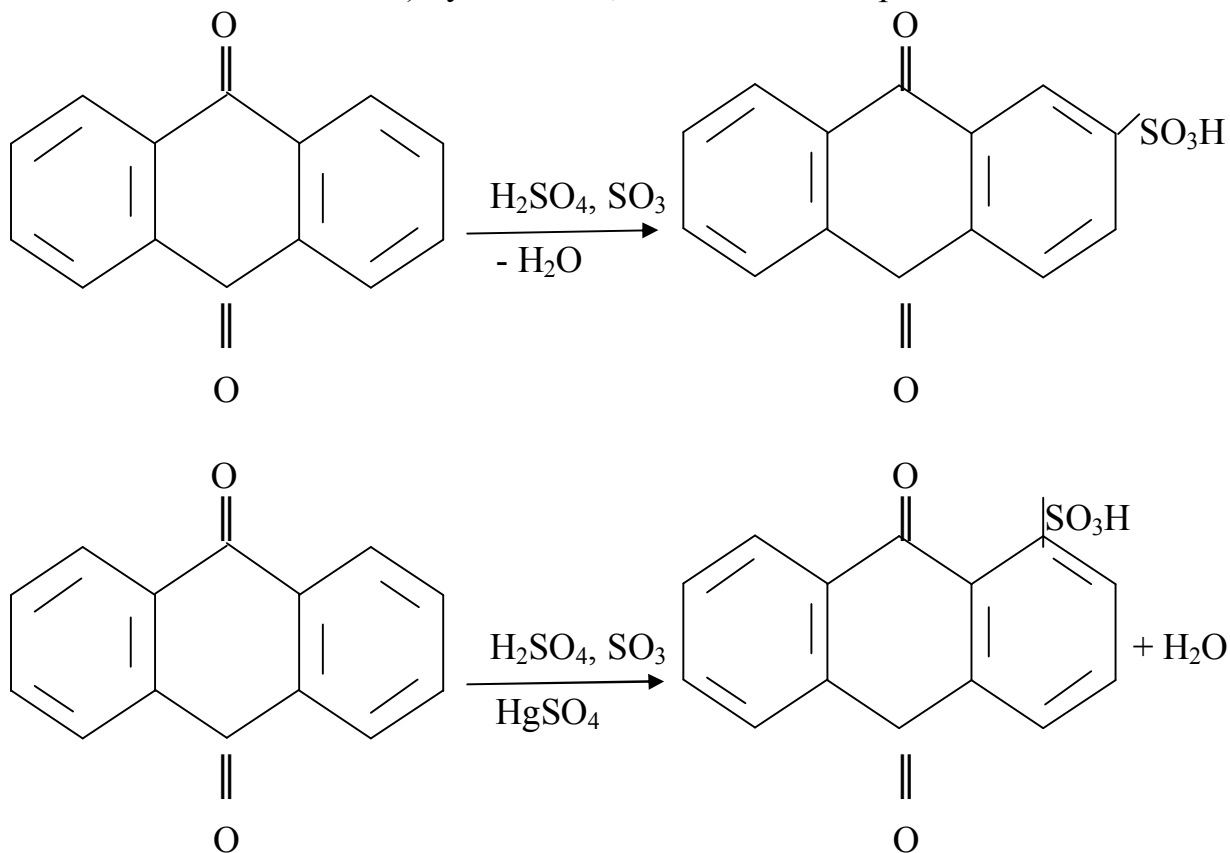


Аралашмадан кристалл пара-толуолсульфохлорид суюқ орто-толуолсульфохлориддан ажратиб олинади

Нафталинни сульфолаганда реакция шароитига қараб, α - ёки β -нафталинсульфокислоталар ҳосил бўлади. Паст ҳароратда асосан, α -, юқори ҳароратда эса β -нафталинсульфокислоталар ҳосил бўлади:

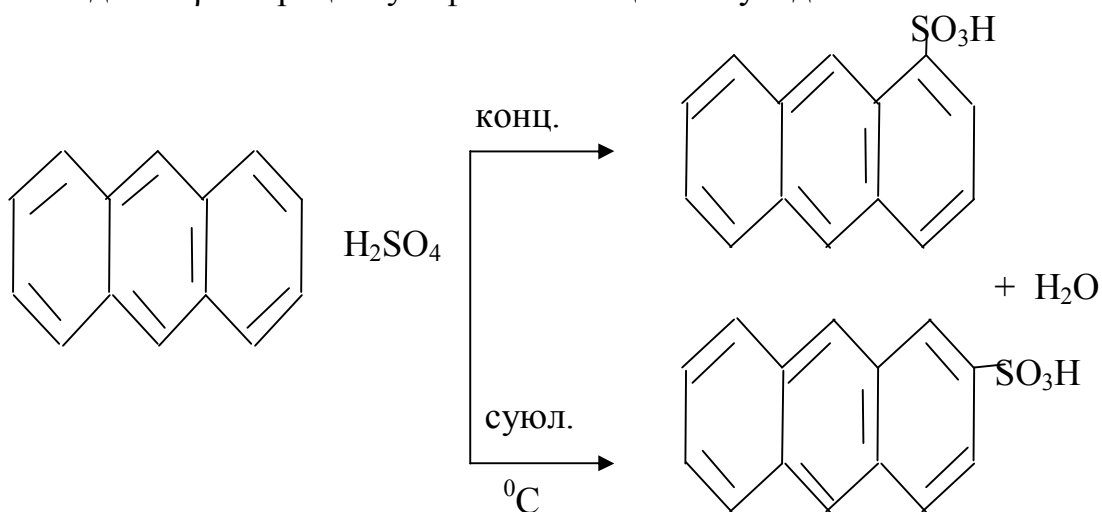


Антрахинон сульфоланганда β -антрахинонсульфо кислота ҳосил бўлади. Аммо реакцияда катализатор сифатида симоб сульфат (М.А.Ильинский 1891 йил) қўлланилса, асосан α -изомер чиқади:



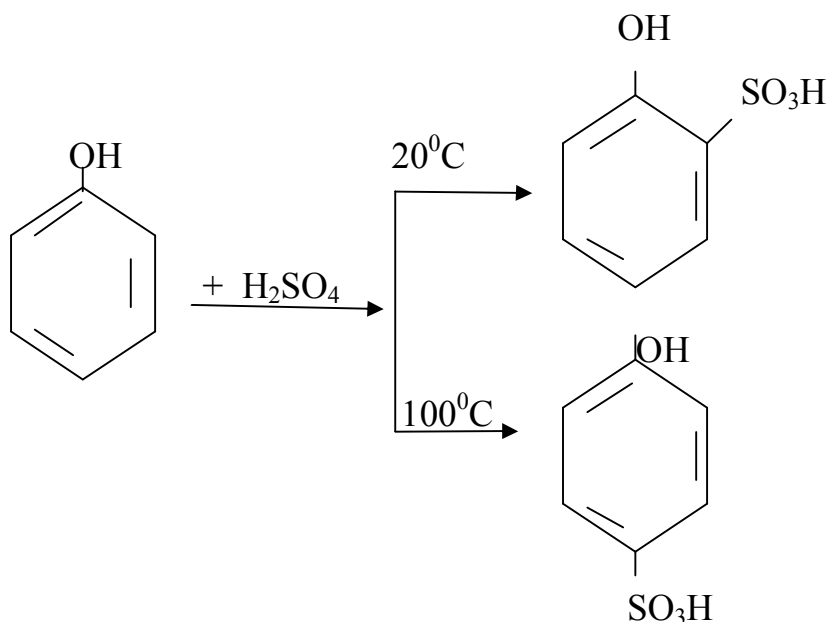
Катализатор антрахиноннинг α -ҳолати ҳисобига симоборганик бирикма ҳосил қилади ва у сульфат ангидрид таъсирида α -антрахинон-сульфо кислотага айланади.

Антраценин сульфолаш эса ҳароратга ва сульфат кислотанинг концентрациясига боғлиқ бўлади. Паст ҳарорат ва концентранган сульфат кислота асосан α -антраценсульфо кислота, юқори ҳарорат ва суюлтирилган кислотада эса β -антраценсульфо кислота ҳосил бўлади.



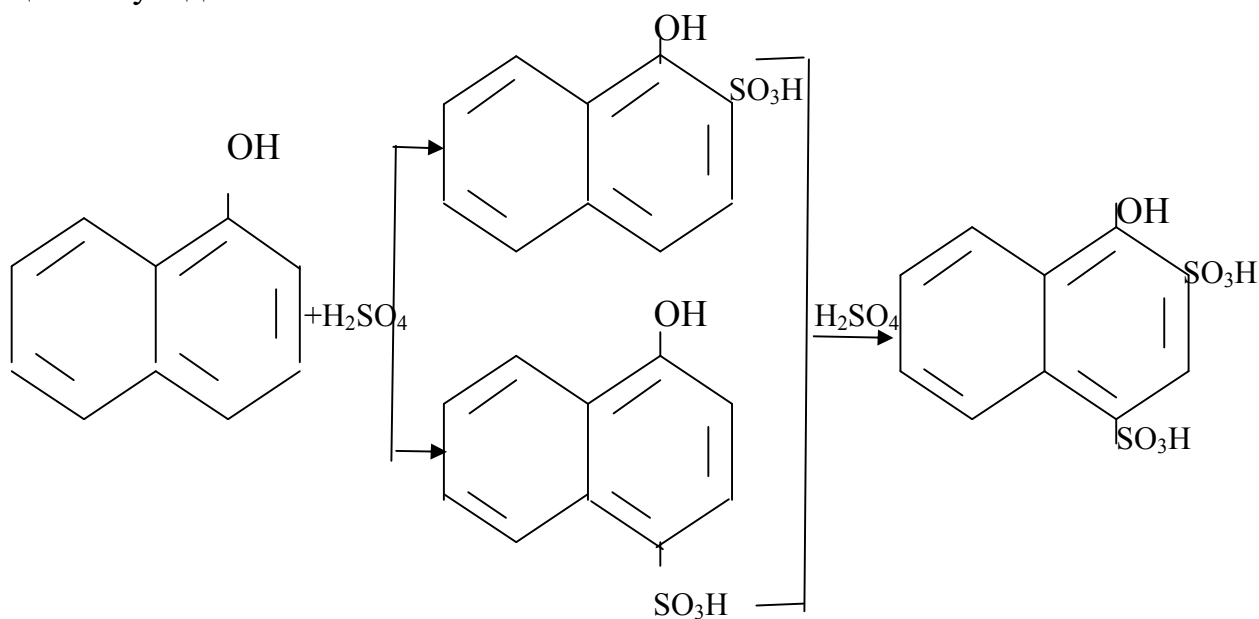
Фенол ва нафтолларни сульфолаш катта аҳамиятга эга, чунки улардан олинадиган бўёқларнинг сувда эрувчанлиги юқоридир.

Фенол сульфоланганда о- ва п-фенолсульфокислоталарнинг аралашмаси ҳосил бўлади, уй хароратида о-изомер 100°C да эса п-изомер ҳосил бўлади:

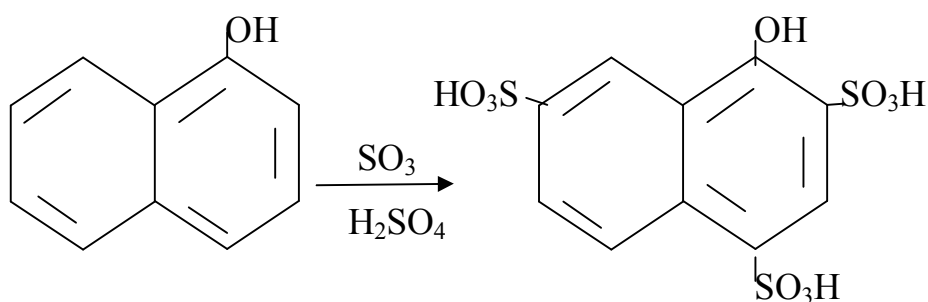


Фенолга майин таъсир этадиган сульфолаш агентларидан пиридинсульфотриоксид ёки диоксансульфотриоксид таъсир этилса, фақат п-фенолсульфокислота ҳосил бўлади.

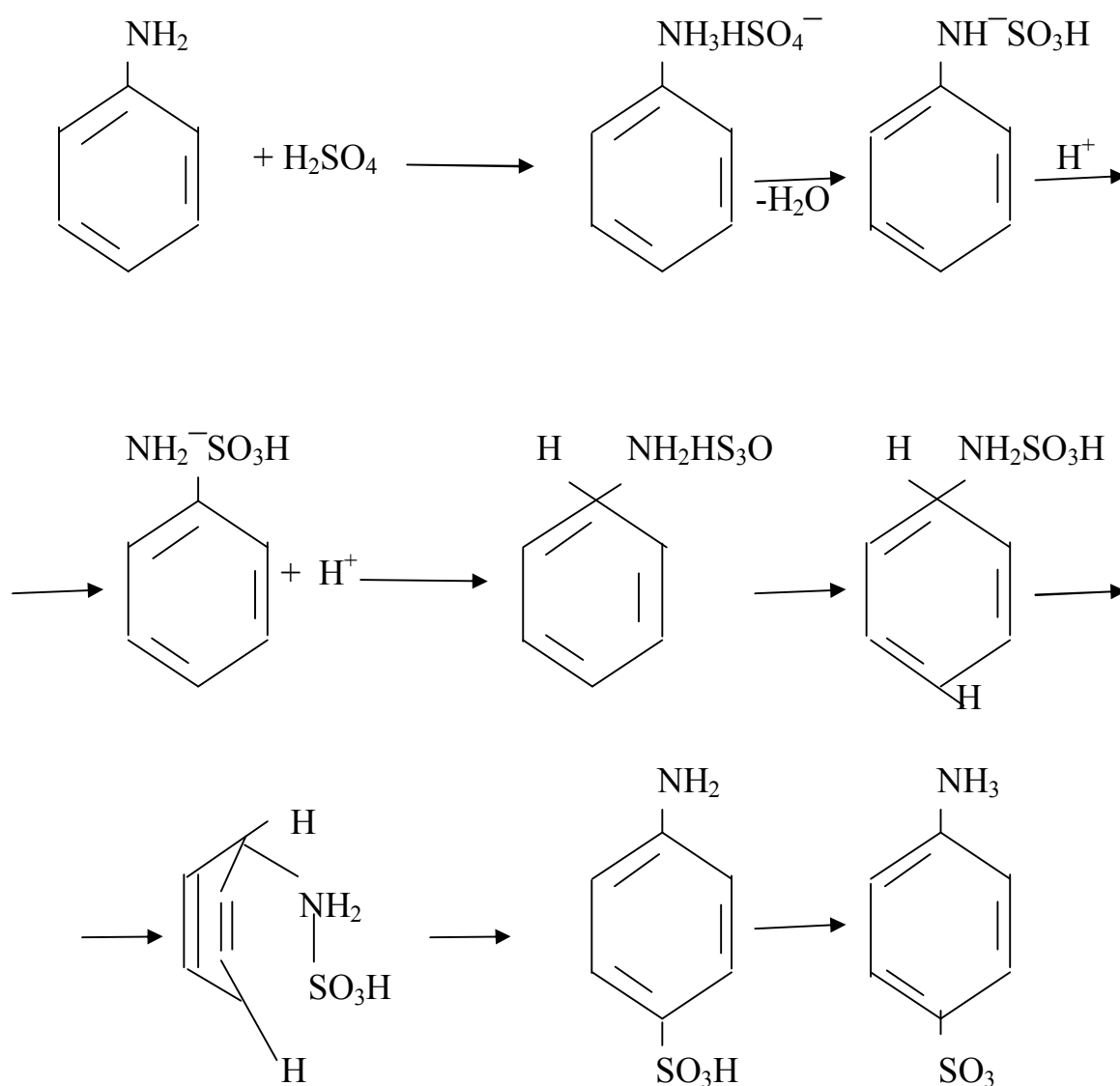
α -нафтол сульфоланса, дастлаб 1-нафтол-2- ва 1-нафтол-4-сульфокислоталарни ҳосил қилади. Агар нафтолни сульфат кислота билан сульфолаш узокроқ вақт ичида олиб борилса, 1-нафтол-2,4-дисульфокислота ҳосил бўлади:



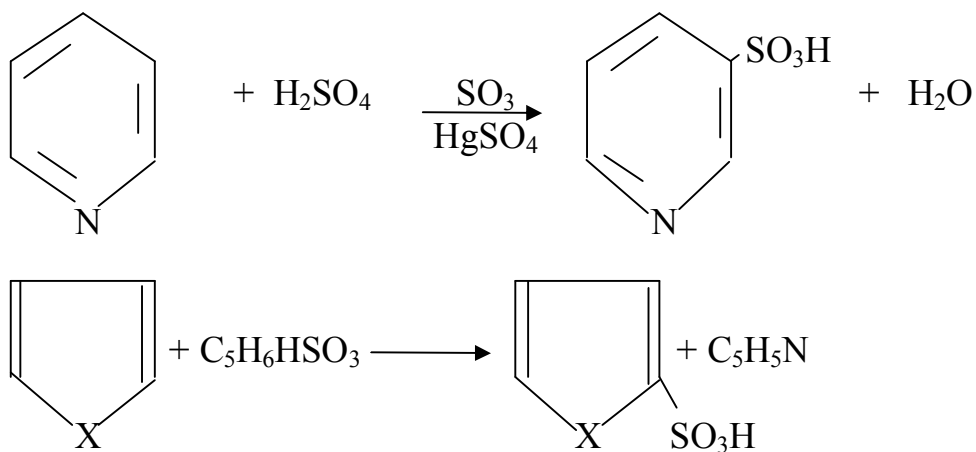
Тутайдиган сульфат кислота ёрдамида сульфоланса, фақатгина битта модда-1-нафтол-2,4,7-трисульфо кислота ҳосил бўлади:



Анилин сульфат кислота билан реакцияга киришиб туз беради. Аммо янги тайёрланган туз 180-190⁰Сда бир неча соат давомида қиздирилса, п-анилинсульфо кислотага (сульфанил кислотага) айланади. Реакция куйидагича боради:



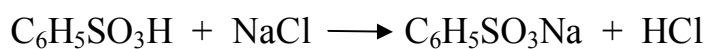
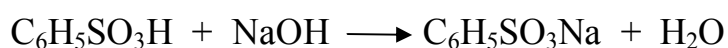
Гетероҳалқа тутган бирикмалар –пиридин, фуран, тиюфен,пиррол, пиридинсульфотриоксид, диоксансульфотриоксид ва бошқалар таъсирида осон сульфоланади:



Сульфокислоталар оқ сув тартиб олувчи моддалар бўлиб, сувда жуда яхши эрийди, аммо натрийлиги тузи деярли эримади.

Сульфокислоталардан турли органик бирикмалар синтез қилинади:

1. Сульфокислоталарни тузга айлантириш учун уларга ош тузи, ишқор таъсир этилади:

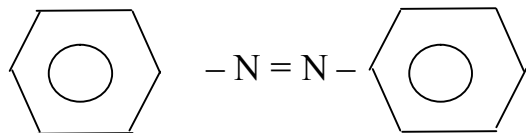


2. Сульфокислота ёки унинг тузларига фосфор (V)- хлорид таъсир этилса сульфохлоридлар ҳосил бўлади:

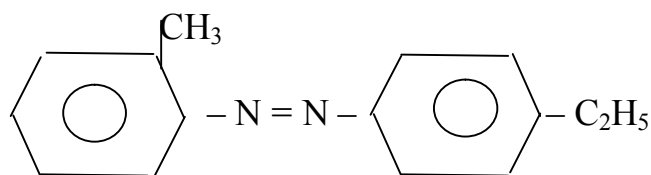


1.3.Фенол бирикмалар асосида азобўёқлар синтези.

Кўпчилик азобўёқлар молекуласининг асосида азобензол халқаси ётади:



Азобензол 1834 йилда Митчерлих томонидан кашф этилган, қизил пушти рангли кристалл, 68⁰Сда суюқланади. Азобензол азобирикмаларининг энг оддий намоёндаси. Молекуласида аъзо группа -N=N- бўлиб, иккита ароматик углеводороддан радикали билан боғланган моддалар азобирикмалар дейилади. Азобензол хосилаларини аташда халқалардаги ўринбосарларнинг жойлашган ўрнини кўрсатиш лозим, масалан:

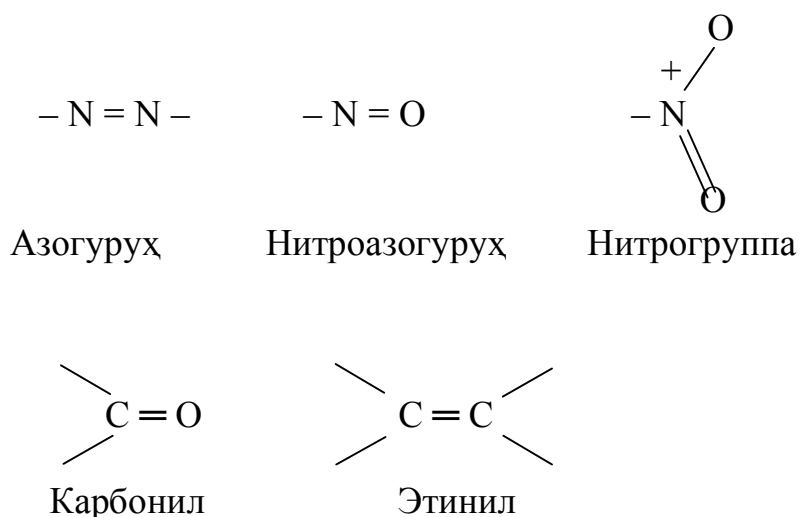


о-Метил - п-этилазобензол

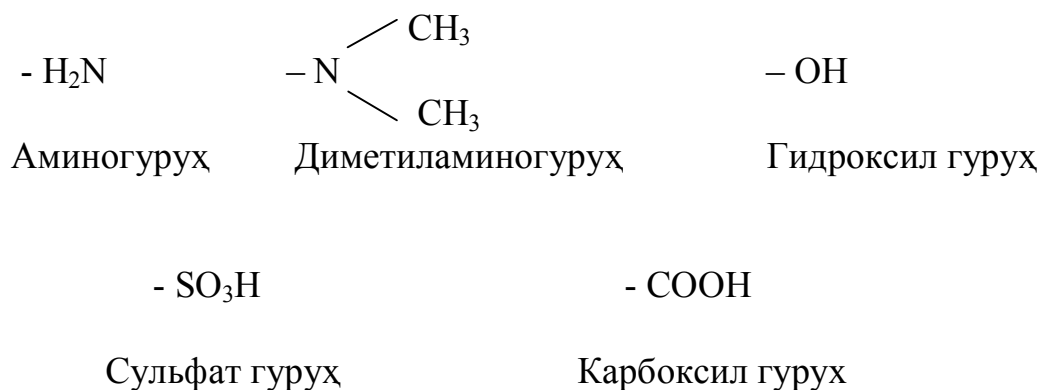
Ҳозирги вақтда турли хил рангларга оид бўлган юзлаб азобўёқлар мавжуд [17]. Улар асосида энг кўп тарқалгани сариқ зарғалдоқ ва қизил рангли бўёқлардир.

Органик бирикмаларнинг турли хил группаларига мансуб бўлган бўёқлар тузилишини ўрганиш шуни кўрсатадики, органик бўёқлар таркибида хромофорлар ва ауксохромлар деб аталувчи атомлар группаси мавжуд бўлар экан. Витт назариясига кўра органик бўёқ модда таркибида хромофор ва ауксохромлар бўлиши шарт.

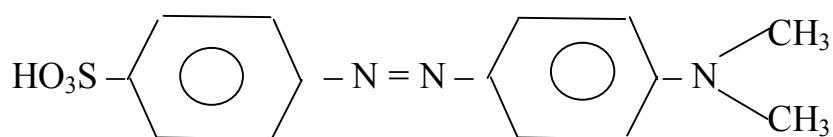
Хромофорлар бўёқнинг рангини келтириб чиқарувчи атомлар группаларидир (грекча, хрома-ранг, форо-ташувчи). Қуйидаги группалар хромофорлар жумласига киради:



Бу хромофорлар ичида азогурух билан нитрозогурух энг кучли гурух хисобланади. Бирор модда молекуласида шу икки гурухдан биттаси бўлса, у модда рангдор бўлади. Қолган гурухлар масалан, карбонил ва этинил анча кучсиз хромофордир, молекуласида шу гурухдан бири бўлса, айти модда рангдор бўлмайди. Масалан, ацетон ва этилен рангсиз моддалардир. Модда молекуласида кучсиз хромофорлардан бир нечтаси бўлсагина бундай модда рангдор бўлади. Масалан: хинон молекуласида иккита карбонил, иккита этинил бор, шунинг учун у рангдордир. Аксохромлар моддаларга хлорофорлар иштироксиз ранг бера олмайдиган, аммо хлоромофорлар бўлганда рангни кучайтирадиган ва модданинг тусини ўзгартирадиган атомлар гуруҳи аусохромлар дейилади. (“auhsco”) грекча кучайтирувчи, демакдир. Аксохромларга қуйидагилар киради:

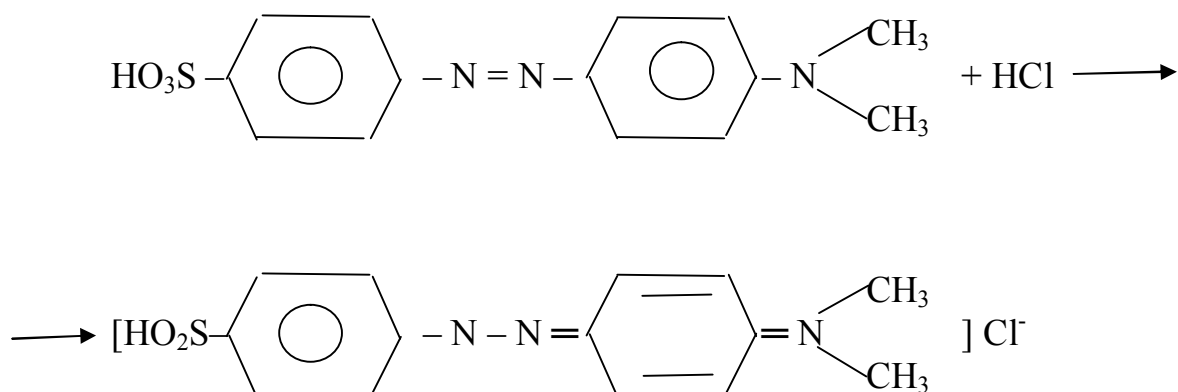


Бу гуруҳлар асос ёки кислота характерига эга. Демак, азобўёқ молекуласида асос хоссали ауксохром гуруҳлар бўлса, азобўёқ (хоссали) асосли азобўёқ; кислота хоссали ауксохром гуруҳлардан бўлса, кислотали азобўёқ дейилади. Азобўёқлар тури муҳитининг кислоталигига ёки ишқорийлигига қараб ўзгариб туради. Бу хил ўзгариш баъзи азобўёқларда аналитик кимёда индекатор сифатида ишлатилади. Энг кўп қўлланиладиган индикаторлардан бири метилзарғалдоқ ёки гелиантиндир.



Метилзарғалдоқ тузилиши жиҳатдан юқорида кўриб ўтилган диметиламиназобензолга жуда ўхшайди. Унда молекуласида азогуруҳга нисбатан *p*-ҳолатда жойлашган сульфогуруҳ борлиги билан фарқ қилади, яъни метилзарғалдоқ *p*-сульфо *N,N*-диметиламиназобензолдир.

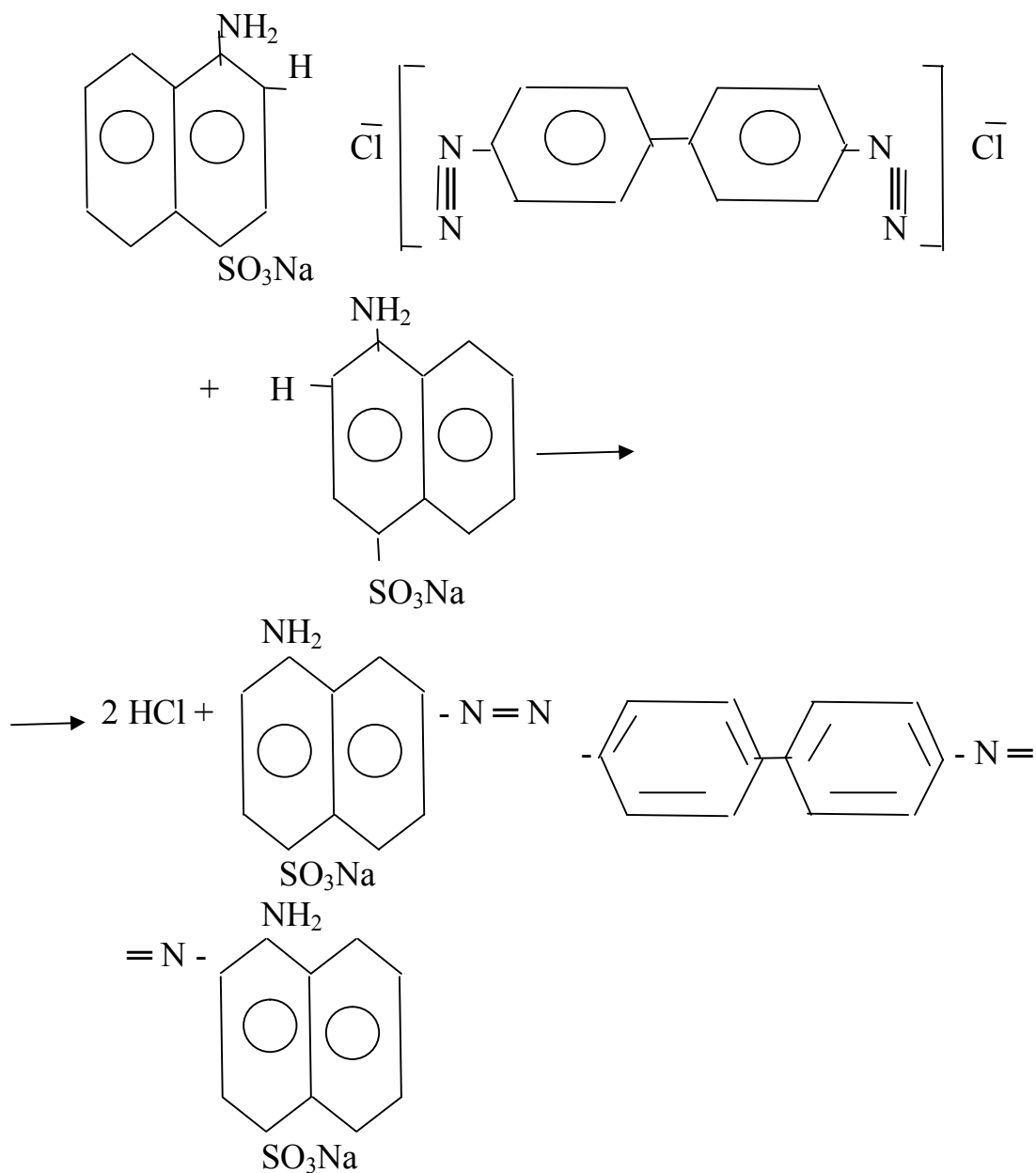
Метилзарғалдоқ ишқорий ва нейтрал муҳитда сариқ бўлади, аммо кислотали муҳитда пушти-қизил рангга киради. Метилзарғалдоқ рангининг ўзигаришига сабаб шуки, кислотали муҳитда водород ёки азогуруҳнинг қўшбоғига бирикади ва қўшбоғлар ўзгариши натижасида битта бензол халқада хиноид тузилишига эга бўлиб қолади:



Демак, ранг ўзгарганда битта хромофор гуруҳ азогуруҳ йўқолади, аммо иккинчи хромофор группа – хиноид халқа пайдо бўлади. Бу қайтар реакция

бўлиб, қизил метилзарғалдоққа ишқор қўшилганда яна сариқ метилзарғалдоқ ҳосил бўлади.

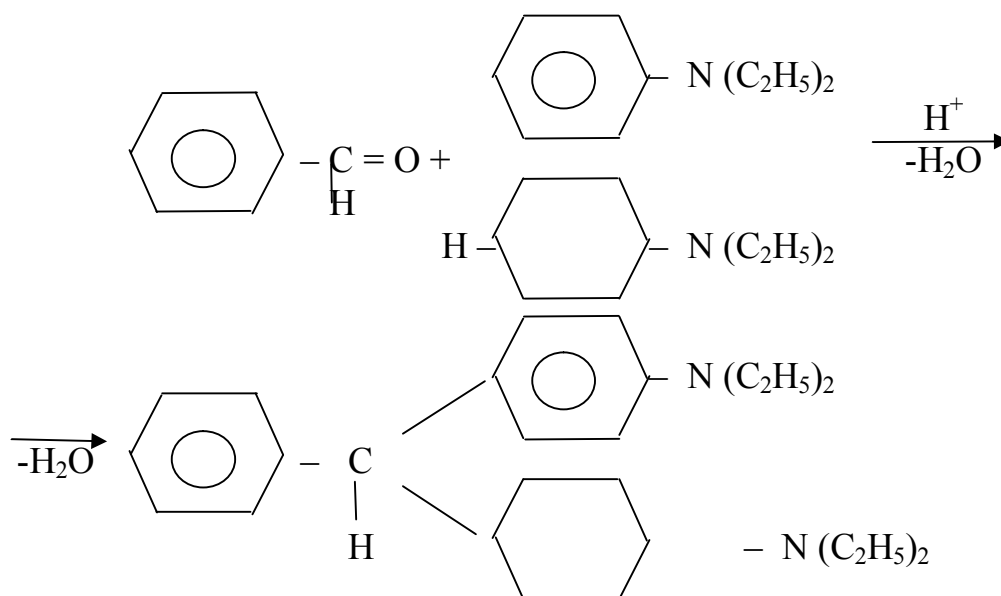
Конго қизили. Конго қизили бис-азобўёқлар туркумига киради ва аналитик кимёда индикатор сифатида ишлатилади. Уни олиш учун бис-дiazотилланган бензидинга нафтион кислота ишқорий муҳитда таъсир этилади. Бунда азобирикиш реакцияси содир бўлиб, конго қизили ҳосил бўлади.



Учфенилметан бўёқлари.

Учфенилметан бўёқларида аусохром гуруҳ сифатида ёки аминогуруҳ ёки гидроксил гуруҳлар бўлиши мумкин. Шунга кўра учфенилметан бўёқлари иккита катта гуруҳ: розанилинлар ва ауринларга бўлинади. Розанилинларда ауксисохром сифатида аминогуруҳлар мавжуд бўлса, ауринларда гидроксил гуруҳлар бўлади.

Қуйида биз розанилинларнинг намоёндаси бриллиант яшили билан танишиб чиқамиз. Бриллиант яшилини олиш учун 1-босқичда бензоалдегид билан диэластилин концентрланган сульфат кислота иштирокида конденсатланади.



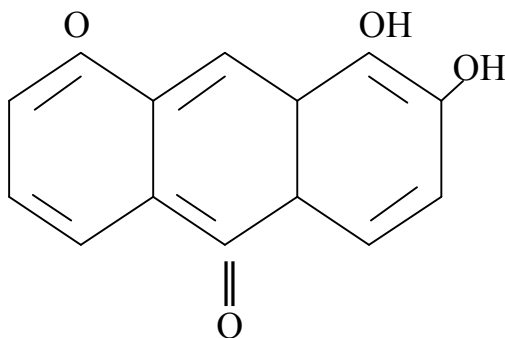
Синтезланган учфенилметаннинг аминохосиласи рангсиз модда бўлиб асосли хоссага эга. Шунинг учун ҳам у лейкоасос дейилади.

Фтал ангидриднинг феноллар билан конденсатланишидан ҳосил бўлган маҳсулотлар фталенлар дейилади. Фталенларнинг энг муҳим намоёндалари фенолфталейн ва флуоресцеиндир. Фенофталенлар фталангидридни фенол билан концентрланган сульфат кислота иштирокида конденсатлаб олинади. Ҳосил бўлган фенолфтален рангсиз бўлиб, ишқорий муҳитда қизил рангга ўтади.

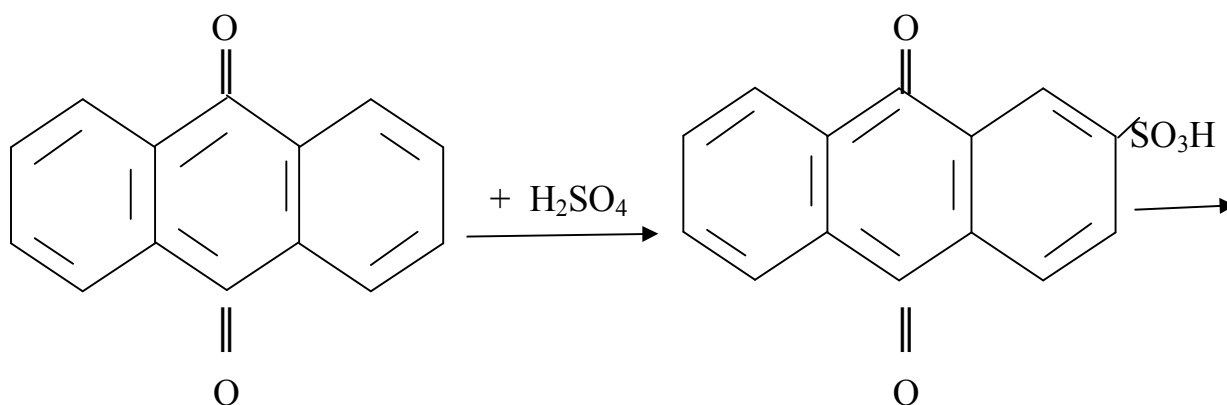
Антрахинон бўёқлари.

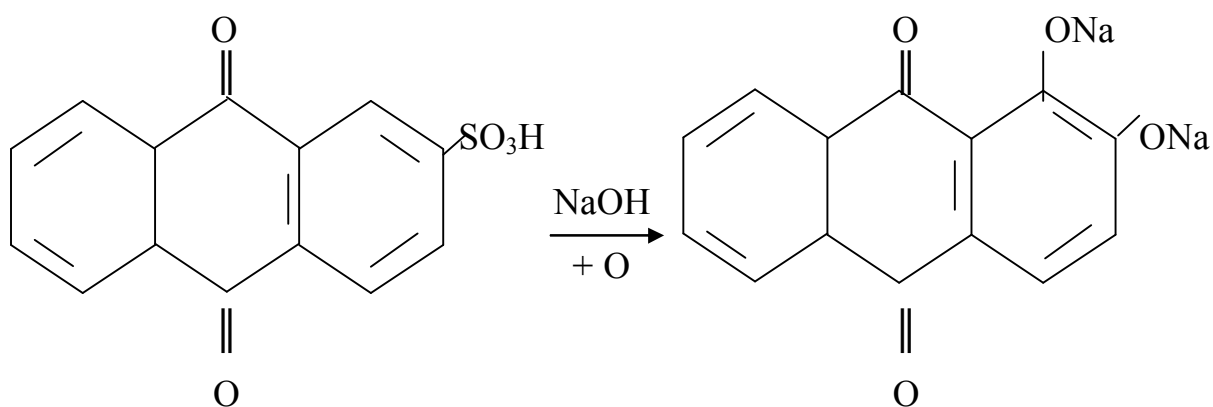
Антрахинон сарик рангли кристалл модда бўлиб, унинг гидроксил ва аминогрухлар сақлаган хоссалари бўёқ моддалар жумласига киради. Шулардан биз ализарин ва эмодинлар билан танишиб чиқамиз.

Ализарин – 1,2-диоксиантрахинондир:



Ализарин қадимий бўёқлардан бўлиб, у ўтган асрнинг 70-йилларигача рўян ўсимлиги илдизидан олиниб келинган. 1865 йили ализариннинг тузилиши аниқланган. Уни олишнинг синтетик усуллари ишлаб чиқилади. Бу усуллардан бирида ализарин антрахинондан синтез қилинади. Бунинг учун дастлаб антрахинон сульфатланиб β -антрахинон сульфокислота ҳосил қилинади. Сўнгра антрахинон сульфокислотанинг натрийли тузи олиниб, у ишқор ва натрий хлорид билан ҳаво кислороди иштирокида қотиштирилади. Бунда, биринчидан сульфогуруҳ гидроксилга ўрин алмашинса, иккинчи гидроксилни ҳосил қилади. Муҳит ишқорий бўлгани туфайли ализарин фенолят ҳолида ҳосил бўлади:



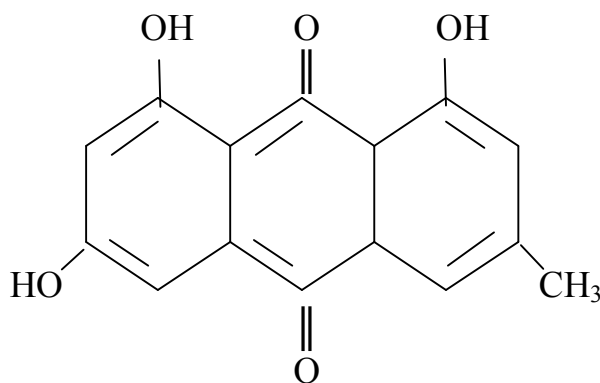


Ализарин – қизил рангли нинасимон кристалл модда сувда жуда кам аммо ишқорларда эрийди ализариннинг ишқордаги эритмалари кўк рангли бўлади.

Баъзи бир металл гидроксидлари билан ализарин ёрқин бўялган бирикмалар ҳосил қилади. $\text{Al}(\text{OH})_3$ билан ёрқин қизил рангга, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ билан тўқ бинафша рангга ва $\text{Cr}(\text{OH})_3$ билан кўнғир-бинафша рангга бўялган бирикмалар ҳосил қилади.

Эмодинлар. Алмашинган ди- ва триоксиантрахинонлар ҳамда уларнинг эфирлари ва гликоцидлари эмодинлар дейилади []. Бу бирикмалар медицинада сурги дори сифатида ишлатиладиган алай, ривож, ишшумурт, сано каби ўсимликларнинг таркибида кўп учрайди. Эмодинларга мисол қилиб, иншумурт ўсимлигидан олинадиган франгулэмодинни кўрсатиш мумкин.

Франгулэмодин - 3-метил-, 1,6,8-триоксиантрахинондир:



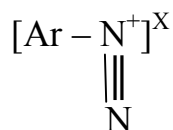
Диазо ва азобирикмалар.

Таркида иккита бир-бири билан боғланган азот атомларини тутган ва бу азотлардан бири углерод (C) радикали, иккинчиси органик ёки аноорганик қолдик билан бўғланган. $Ar-N_2X$ формулалари моддалар диазобирикмалар дейилади [34].

Бу формулада Ar – ароматик углеводород қолдиғи бўлса, X -кислота қолдиғи ёки гидроксил. Молекуланинг тузилишига қараб ароматик диазобирикмалар $Ar-N_2X$ икки турга бўланиди:

1. Ҳақиқий диазобирикмалар, бу бирикмаларда иккала азот (N) атоми уч валентли бўлиб, $Ar-N=N-X$ тузилишига эга бўлади;

2. Диазо тузлари, бу бирикмаларда битта азот уч валентли иккинчи азот атоми эса аммоний тузларидаги азот каби тўртта ковалент ва битта электровалент боғ тутган бўлади:

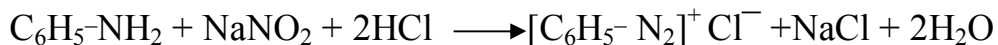


Диаззоний тузлари қуйидаги икки кўринишда бўлади:



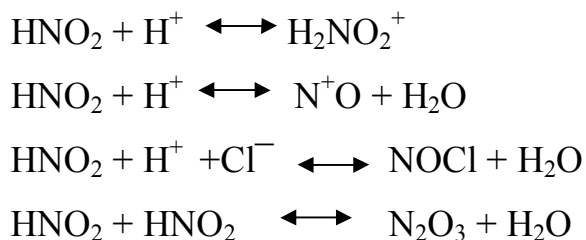
Бирламчи ароматик аминлардан диаззоний тузларини ҳосил бўлиш реакциясига диазотирлаш дейилади.

Диаззоний тузини олиш учун ароматик бирламчи аминларнинг минерал кислота билан ҳосил (h) қилган тузларига нитрит кислота ёки унинг тузлари таъсир эттирилади.

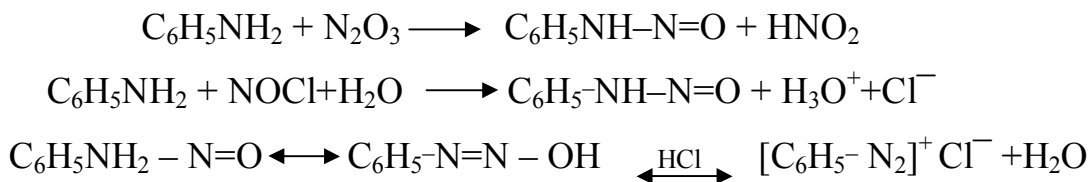


Бу реакцияни 1858 йилда П.Гриссон очган. Диазо тузлаш реакцияси 0-5⁰Сда олиб борилади, чунки диаззоний тузи хона ҳароратида ва ундан юқорида парчаланади.

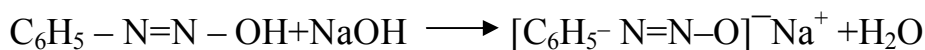
HNO_2 нинг сувдаги эритмасы хлорид кислота иштирокида қуйидаги диазотирловчи агентлар (H_2NO_2^+ , N_2O_3 , N^+O , NOCl) ни ҳосил қилади.



Бу агентларнинг қайси бири диазотирлаш реакциясида иштирок этиши кислота концентрациясига ва аминларни ҳоссасига боғлиқ. N_2O_3 ва NOCl иштирокида содир бўладиган диазотирлаш реакцияси қуйидагича бўлади:



Диазоний тузи



Натрий диозатат

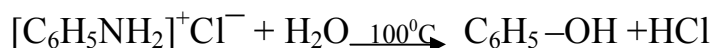
Диозататлар икки хил стереоизомер шаклида бўладилар. Аввал диазоний асосининг диозотатидан беқарорроқ синдиозотатлар ҳосил бўлади. Сўнг улар концентирларган ишқор таъсирида анча барқарор антидиозотатларга айланади.



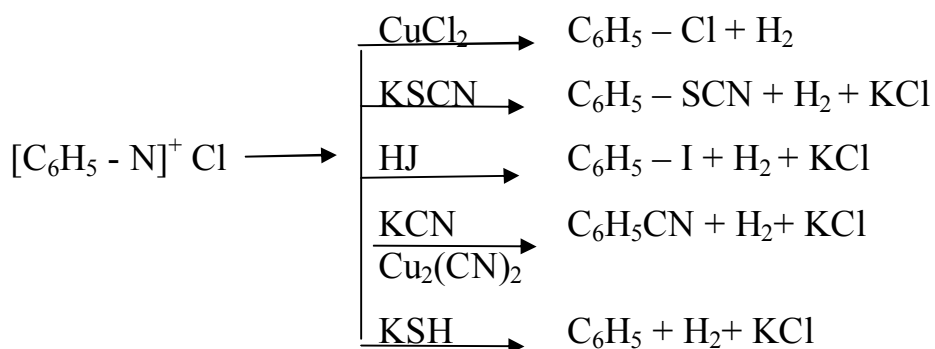
Ароматик диазобирикмалар асосан қуйидаги реакцияларга киришади.

- 1). Азот ажралиб чиқиши билан борадиган реакциялар.
- 2). Азот ажралиб чикмайдиган реакциялар.

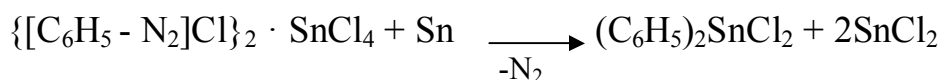
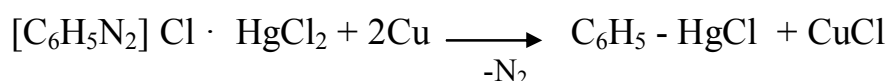
1. Диазоний тузларини сув иштирокида қиздирилса, феноллар ҳосил қилади:



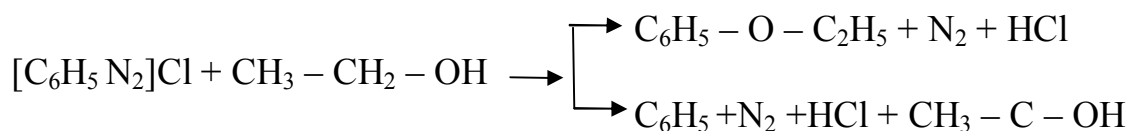
2. Геттермен Зандмейер реакцияси бўйича мис кукуни катализаторлигида диазогуруҳни галогенларга CN, SCN, NO₂ ва бошқа гуруҳларга (кислота муҳитда) алмаштириш мумкин.



3. А.Н.Семьянов реакцияси. Бунда диазонийнинг қўш тузларига метал кукунлари таъсир эттириб, метал органик бирикмалар ҳосил қилинади.



4. Диазоний тузлари қайтарувчилар таъсирида диазогуруҳни водородга алмаштириш мумкин.

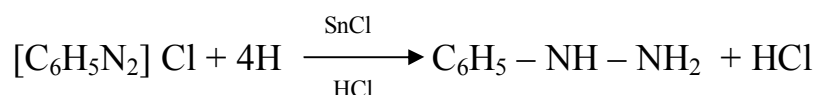


2. Азот ажралмасдан борадиган реакциялар.

а) Қайтариш реакцияси

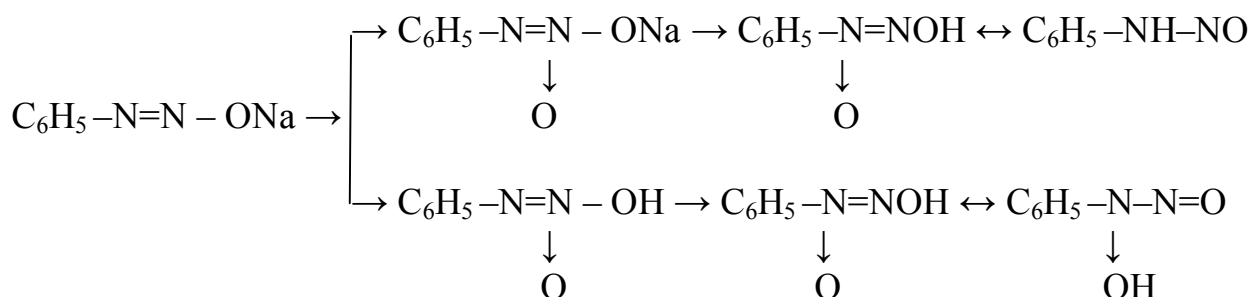
б) Оксидланиш реакцияси

а) Диазо бирикмаларга кўрғошин хлориднинг хлорид кислотадаги эритмаси ёки сирка кислотага солинган рух кукуни таъсир эттирилса, ароматик гидрозинлар ҳосил бўлади.



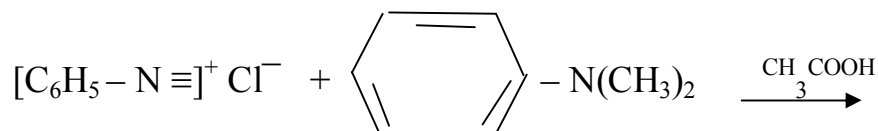
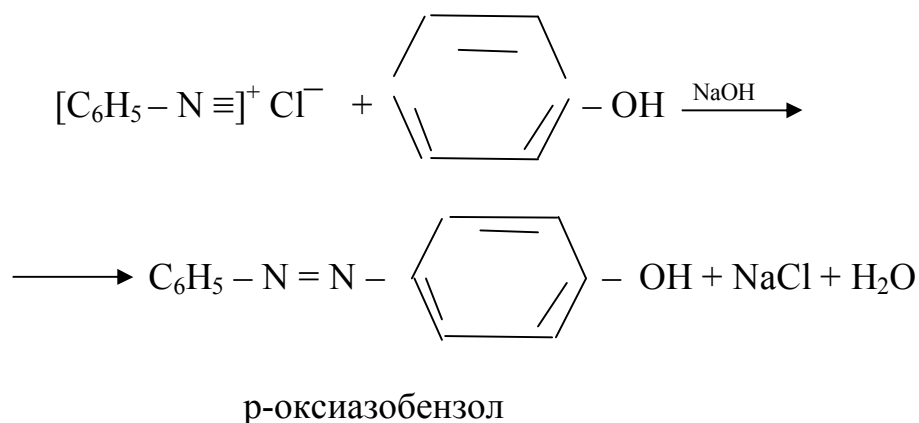
Ишлаб чиқаришда фенилгидрозин шу реакция асосида олинади.

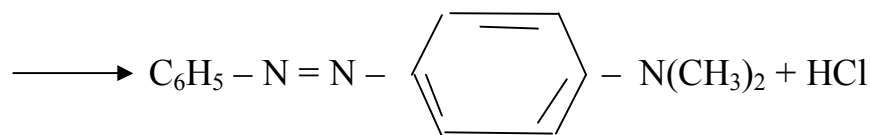
б) Ишқорий диазотатлар водородпероксид ёрдамида оксидлантирилса, N – нитро аминлар ва нитрозогидроксиламинлар ҳосил бўлади.



3. Азобирикиш реакцияси.

Диазоний тузларига кучсиз ишқорий муҳитда феноллар ёки кучсиз кислотали муҳитда учламчи ароматик амин таъсир эттирилса, $\text{Ar}-\text{N}_2$ қолдик ароматик амин фенолнинг ароматик халқасига бирикади ва оксиазобирикма ёки аминоксобирикма ҳосил бўлади. Бу реакцияни азобирикиш реакцияси дейилади.

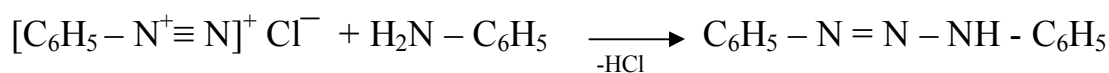




р-диметиламиноазобензол

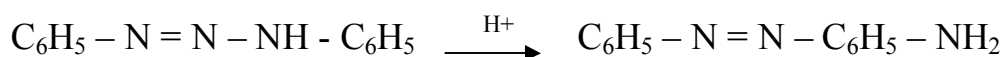
Бу реакция ҳам электрофилалмашиниш реакциясига киради. Бунда хужум қилувчи актив диазокатион $\text{Ar}-\text{N}^+=\text{N}$ ҳисобланади.

Диазоний тузларига кучсиз кислота ёки нейтрал нукта бирламчи ёки иккиламчи ароматик аминлар таъсир эттирилса, азогуруҳ ароматик ҳалқадаги Н билан эмас, балки аминогуруҳдаги Н билан ўрин алмашинади, натижада диазоаминобирикма ҳосил бўлади.

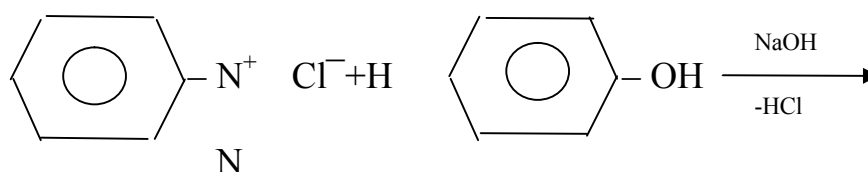


диазоаминобензол

Агар бу моддага чумоли кислота таъсир эттирилса, молекулалараро ички қайта гуруҳланиш содир бўлиб, п-аминоазобензол ҳосил бўлади.



2. Диазоний тузларнинг феноллар билан азобирикиш реакцияси феноллар молекуласидаги гидроксилгуруҳга нисбатан п-ҳолатда турган H_2 атоми ҳаракатчанлиги билан фокфдши туради. Диазоний тузларининг феноллар билан борадиган азобирикиш реакцияси шу ҳаракатчан H_2 ҳисобига ҳудди учламчи аминлардагидек боради, натижада азобўёқ ҳосил бўлади. Диазоний тузлари кучли реакцион қобилиятга эга бўлган бирикмалардир. Улар ёрдамида турли хил синфларга оид кимёвий бирикмалар синтез қилинади. [35].



II-боб.

Тажрибадан олинган натижалар таҳлили

Феноллар кимёсининг ҳозирги пайтдаги тараққиётида иккита тенденция яққол кўзга ташланади.

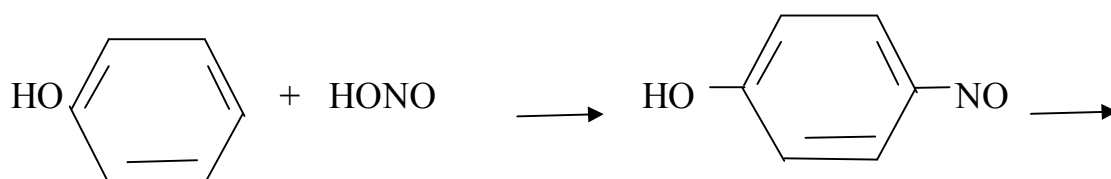
Шулардан биринчиси, янги-янги алкил фенолларни синтезлаш ва уларни ишлатиш соҳаларини кидириб топиш ва кенгайтириш, иккинчиси эса маълум алкил феноллар синтезлаш усуллари тақомиллаштиришдир.

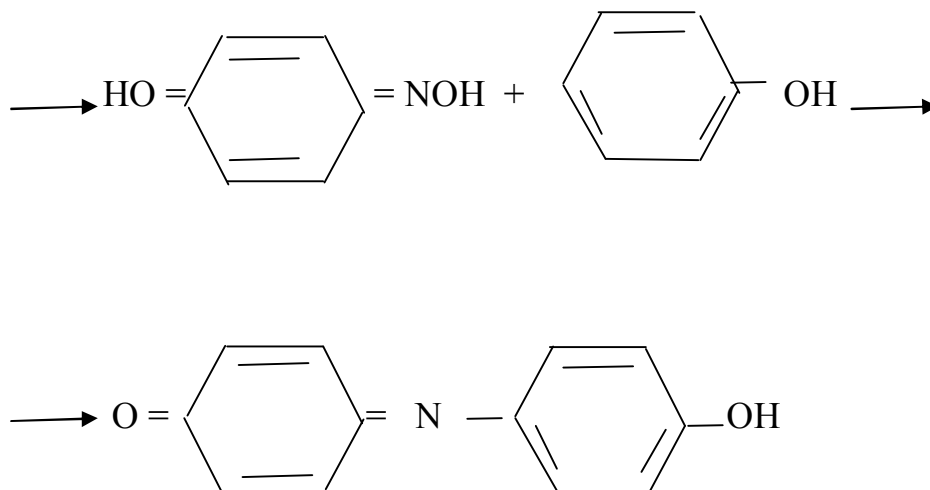
Фенол ҳаммамизга маълум. Шу фенолдаги водород атоми R -алкил ва арил гуруҳга алмашилиши натижасида ҳосил бўлган феноллар алкил феноллар дейилади. Агарда R CH_3 бўлса, метил феноллар ёки крезоллар дейилади ва бу C_2H_5 – бўлса, этилфеноллар дейилади. Агарда бензол ядросида CH_3 – гуруҳдан иккита бўлса, диметилфеноллар ёки ксимноллар дейилади. Булар OH ва CH_3 – ядрога жойлашишига қараб бир неча хил бўлиши мумкин. Табиатда эркин ҳолда тошқўмир катронида айрим нефть таркибида оз миқдорда фақат диметилфеноллар учрайди. Булар шу табиий маҳсулотдан ажратиб олинади. Лекин юқори вакиллари фақат синтетик йўл билангина олинади.

Ҳозирги пайтда алкилфеноллар синтезининг бир неча усуллари маълум. Шулардан энг муҳими Фридел-Крафтс реакцияси яъни фенолни алкиллаш реакцияси ёрдамида синтезлашдир.

Фенолларнинг яна бир муҳим ҳосиласи Либерман ва Гесс реакциялари натижасида ҳосил бўлади.

Бу реакцияда фенолларнинг нитрит кислота билан ўзаро таъсири натижасида дастлаб p -нитрозофенол ҳосил бўлади. Нитрозофенолнинг изомерланиши натижасида ҳосил бўлган p -нитрозофенол иккиси молекула фенол билан ўзаро реакцияси индофенол беради:





Индофенол ишқорий муҳитда кўк рангга, кислотали муҳитда қизил рангга ўтади.

Фенолларнинг п-ҳолатида ўринбосар бўлганда бу реакцияни бермайди.

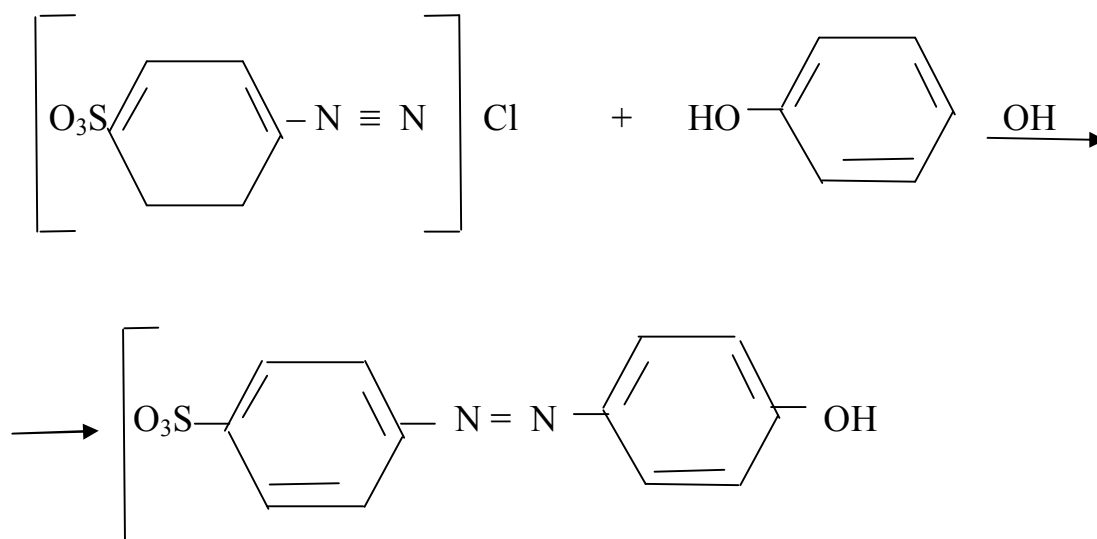
Феноллар индофенол реакцияси бошқа реагентлар билан ҳам олиб борилади.

Феноллар анилин билан хлорли оҳак эритмаси ёки натрий гипохлориди таъсирида, дастлаб лойқа сиёҳранг ҳосил қилади. Аммиакнинг сувли эритмаси қўшилса барқарор кўк рангга ўтади.

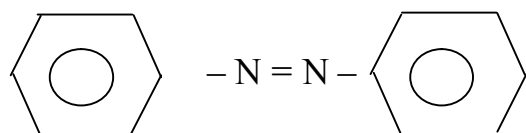
Реакция бир атомли феноллар ва уларнинг гомолотлари тимол, карварол, эвгенол ва б ҳам беради.

Реакцияни N-хлоримин – 2,6-дихлорхинон билан ҳам олиб бориш мумкин. Сўнг аммиак эритмаси томизилса кўк рангга киради.

Орто- ва пара- ҳолатида ўринбосар бўлмаган феноллар диазобирикмалар билан ўзаро таъсирлашиб азобўёқлар ҳосил қилади. Бу реакциядан ҳам азобўёқларни аниқлашда фойдаланиш мумкин. Диазобирикмани тузли эритмаси фенолларнинг ишқорли эритмаси билан рангли чўкма бўёқ ҳосил қилади. Бунда кўпинча сульфанил кислота ёки п-нитроанил асосида олинган диазобирикма олинади:



Кўпчилик азобўёқлар молекуласининг асосида азобензол халқаси ётади:

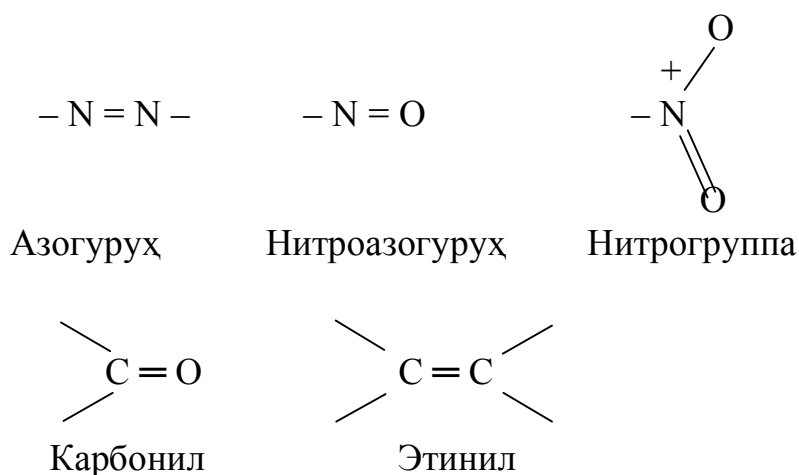


Азобензол 1834 йилда Митчерлих томонидан кашф этилган, қизил пушти рангли кристалл, 68⁰Сда суюқланади. Азобензол азобирикмаларининг энг оддий намоёндаси. Молекуласида аъзо группа -N=N- бўлиб, иккита ароматик углеводороддан радикали билан боғланган моддалар азобирикмалар дейилади.

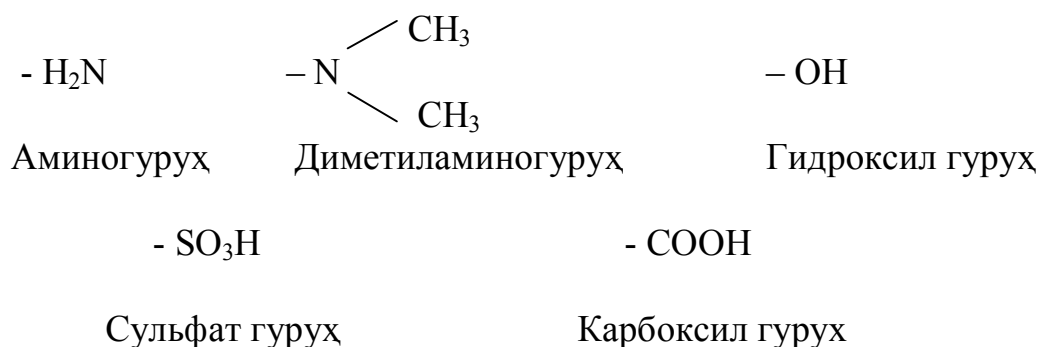
Ҳозирги вақтда турли хил рангларга оид бўлган юзлаб азобўёқлар мавжуд. Улар асосида энг кўп тарқалгани сариқ зарғалдоқ ва қизил рангли бўёқлардир [27].

Органик бирикмаларнинг турли хил группаларига мансуб бўлган бўёқлар тузилишини ўрганиш шуни кўрсатадики, органик бўёқлар таркибида хромофорлар ва ауксохромлар деб аталувчи атомлар группаси мавжуд бўлар экан. Витт назариясига кўра органик бўёқ модда таркибида хромофор ва ауксохромлар бўлиши шарт.

Хромофорлар бўёқнинг рангини келтириб чиқарувчи атомлар группаларидир (грекча, хрома-ранг, форо-ташувчи). Қуйидаги группалар хромофорлар жумласига киради:



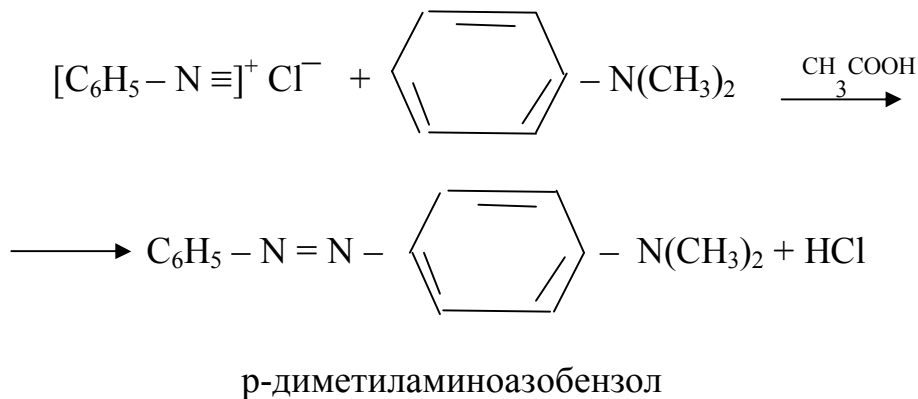
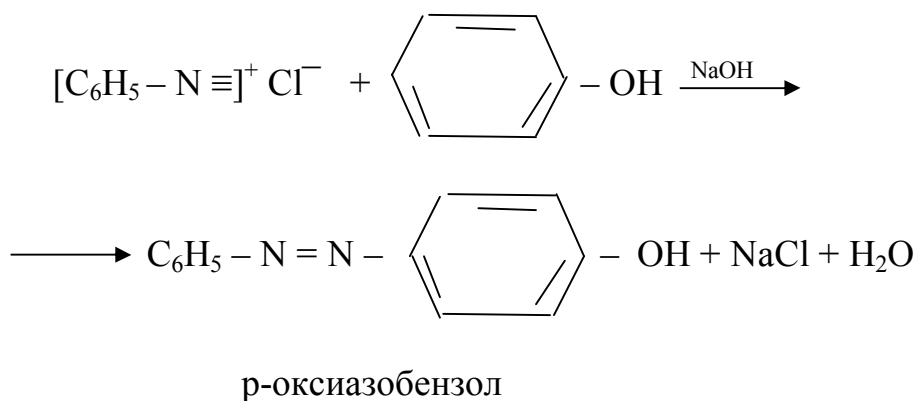
Бу хромофорлар ичида азогурух билан нитрозогурух энг кучли гурух хисобланади. Бирор модда молекуласида шу икки гурухдан биттаси бўлса, у модда рангдор бўлади. Қолган гурухлар масалан, карбонил ва этинил анча кучсиз хромофордир, молекуласида шу гурухдан бири бўлса, айна модда рангдор бўлмайди. Масалан, ацетон ва этилен рангсиз моддалардир. Модда молекуласида кучсиз хромофорлардан бир нечтаси бўлсагина бундай модда рангдор бўлади. Масалан: хинон молекуласида иккита карбонил, иккита этинил бор, шунинг учун у рангдордир. Аксохромлар моддаларга хлорофорлар иштироксиз ранг бера олмайдиган, аммо хлоромофорлар бўлганда рангни кучайтирадиган ва модданинг тусини ўзгартирадиган атомлар гуруҳи аусохромлар дейилади. (“auhsco”) грекча кучайтирувчи, демакдир. Аксохромларга қуйидагилар киради:



Бу гурухлар асос ёки кислота характериға эға. Демак, азобўёк молекуласида асос хоссали аусохром гурухлар бўлса, азобўёк (хоссали)

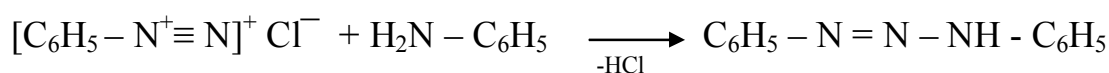
асосли азобўёқ; кислота хоссали ауксохром гуруҳлардан бўлса, кислотали азобўёқ дейилади. Азобўёқлар тури муҳитининг кислоталигига ёки ишқорийлигига қараб ўзгариб туради. Бу хил ўзгариш баъзи азобўёқларда жуда кучли намоён бўлади [33].

Диазоний тузларига кучсиз ишқорий муҳитда феноллар ёки кучсиз кислотали муҳитда учламчи ароматик амин таъсир эттирилса, $\text{Ar}-\text{N}_2$ қолдик ароматик амин фенолнинг ароматик халқасига бирикади ва оксиазобирикма ёки аминоксобирикма ҳосил бўлади. Бу реакцияни азобирикиш реакцияси дейилади.



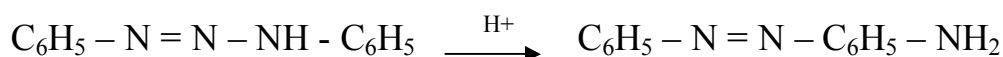
Бу реакция ҳам электрофилалмашиниш реакциясига киради. Бунда хужум қилувчи актив диазокатион $\text{Ar}-\text{N}^{+}=\text{N}$ ҳисобланади.

Диазоний тузларига кучсиз кислота ёки нейтрал нукта бирламчи ёки иккиламчи ароматик аминлар таъсир эттирилса, азогуруҳ ароматик халқадаги Н билан эмас, балки аминоксобирикмадаги Н билан ўрин алмашинади, натижада диазоаминобирикма ҳосил бўлади.

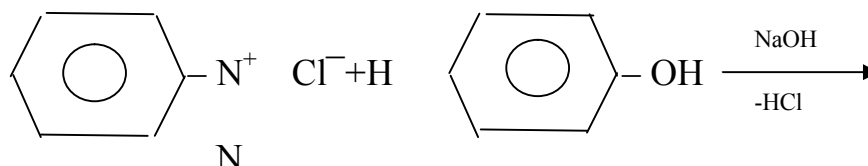


диазоаминобензол

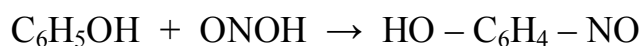
Агар бу моддага чумоли кислота таъсир эттирилса, молекулалараро ички қайта гуруҳланиш содир бўлиб, п-аминоазобензол ҳосил бўлади.



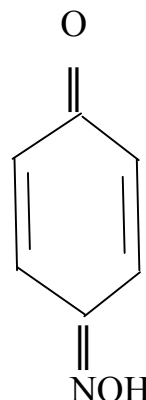
2. Диазоний тузларнинг феноллар билан азобирикиш реакцияси феноллар молекуласидаги гидроксилгуруҳга нисбатан п-ҳолатда турган H_2 атоми ҳаракатчанлиги билан фокфдши туради. Диазоний тузларининг феноллар билан борадиган азобирикиш реакцияси шу ҳаракатчан H_2 ҳисобига ҳудди учламчи аминлардагидек боради, натижада азобўёқ ҳосил бўлади. Диазоний тузлари кучли реакцион қобилиятга эга бўлган бирикмалардир. Улар ёрдамида турли хил синфларга оид кимёвий бирикмалар синтез қилинади [35].



Феноллар учун энг сезгил реакция нитрит кислота реакциясидир. Бунда фенолдан п-нитрозофенол ҳосил бўлади ва уни қайта гуруҳланиш натижасида п-бензохинон монооксими ҳосил бўлади:



(I)



(II)

p-бензохинон моноксим ортикча фенол билан конц. H_2SO_4 иштирокида конденсатланиши натижасида индофенолга айланади. У эса тиниқ рангли бирикма p-ҳолатда ўринбосари бўлган феноллар бу реакцияга киришмайди. Фенол эфирлари ва тиофен билан реакция боради.

Фенолда кўк ранг қизилга, сўнгра яшилга резинда қизил → кўкга гидрохинонда яшил → қизилга пиргаллолда сиёхранг → қўнғирга тимол ва фенилсалицилапида. Яшил → қизилга → кўкка ўтади.

Фенолни аниқлаш чегараси 1 мкг резорцин ва пирокатехинда 5 мкг гидрохинон, флороглюцин ва пиргаллолда 10 мкг [26]

Либерман реакциясини бошқача ҳам олиб бориш мумкин. Бунда сульфат кислота ишлатилмайди.

Фенолларни бунда кузатиладиган ранги 4-жадвалда берилган.

4-жадвал

Фенолларни нитритлар билан Кастельони бўйича ўзаро таъсири натижасида ранглар

Бирикма	Ранг		
	Совуқда	Иситилганда	NaOH қўшилганда
Гидрохинон	Ўзгаришсиз	Сариқ	Қўнғир-сариқ
м-Крезол	Ўзгаришсиз	Сариқ	Қўнғир-сариқ
Ксиленоллар	Ўзгаришсиз	Сариқ	Сариқ
п-оксибензой кислота	Қўнғир	Тўқ-қизил	Сариқ
Пирокатехин	Сариқ	Қўнғир	Қизил
Пирокат.альд	Сариқ-қўнғир	Сариқ-қизил	Қизил-қон
Пирокатехин кислота	Сариқ-қўнғир	Қўнғир	Тўқ-қизил
Флороглюц	Кулранг	Тўқ қизил	Тўқ қизил

Айрим фенолларни 0,1-0,2 г. суюлтирилган хлорид кислота билан аралаштирилиб сўнг 50-100 мг натрий нитрит қўшилса (Уера реакцияси) характерли ранг ҳосил қилади. Оҳиста иситилиб қайнатилади суюлтирилиб 10% NH_4Cl эритмасига қуяди.

Бунда қуйидаги ранг кузатилади.

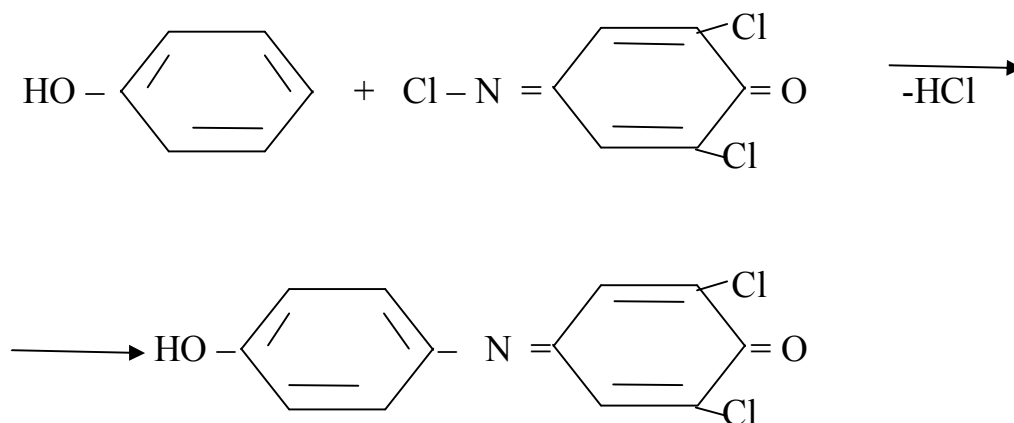
5-жадвал

Уэра усули билан фенолларнинг натрий нитрити билан
реакциясида ҳосил бўладиган ранг

	Ранги	
	Иситилгандан кейин	NH ₄ Cl қўйилганда
м-Крезол	Қўнғир	Яшил
о-Крезол	Қўнғир	Тўқ яшил
п-Крезол	Қора-қизил	Қизил-қўнғир
фенол	Тўқ-қизил	Яшил-кўк

Текширилаётган фенол модда олиб 1 томчи анилин билан аралаштирилади ва устига 5мл сув ва 2 мл хлорли оҳак эритмасидан қўшилади. Хлорли оҳак ўрнида натрий гипохлорид эритмаси ҳам олиш мумкин. Бунда аввал сиёҳранг ҳосил бўлади ва уни устига аммиакли сув қўшилса кўк индига ранги ҳосил бўлади.

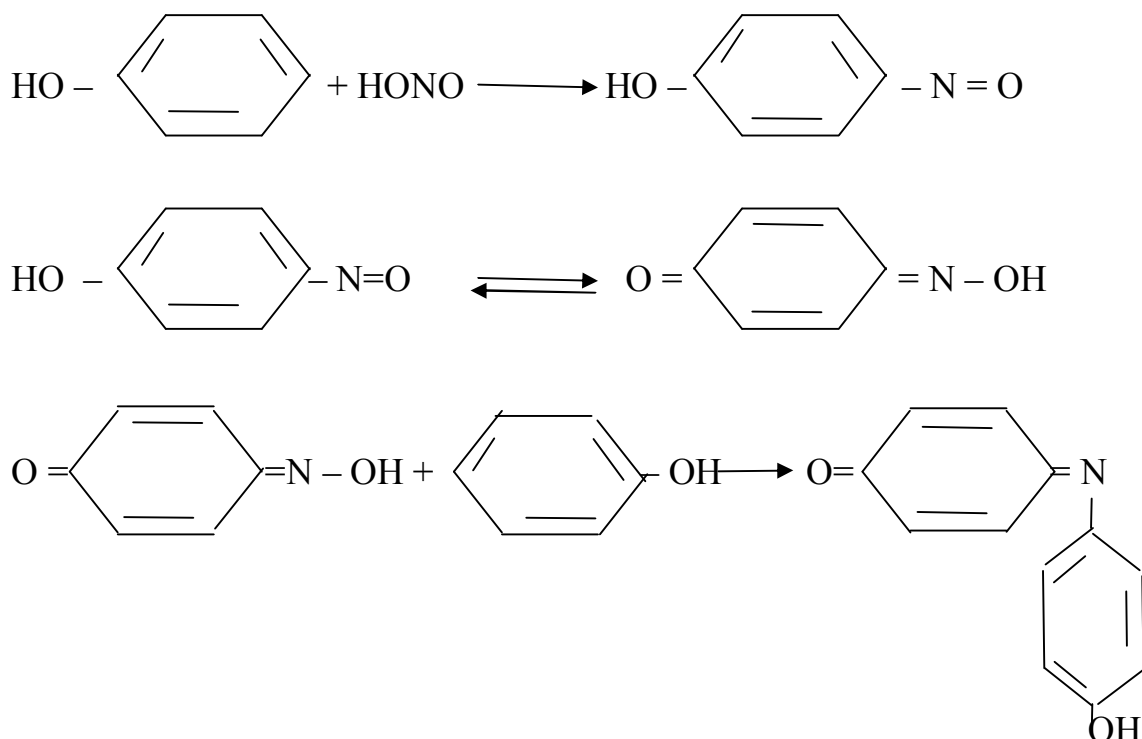
Бунда индофеноллар ҳосил бўлади ва бир атомли феноллар билан осон боради. Бу реакция Гиббс томонидан такомиллаштирилди анилин ва хлорли оҳак ўрнида N-хлоримин-2,6-дихлорхинон олинди.



Реакция п-ҳолати буш фенолар билан осон боради.

п-ҳолати бўш феноллар нитрит кислота ёки нитрит кислота натрийли тузи ва конц. N₂SO₄ таъсирида конденсация реакциясига киришади. Бунда

дастлаб нитрозобирикма ҳосил бўлиб уни кейинги реакцияси натижасида индофенол типигаги бирикмага айланади:



Бунда ишқор эритмаси тиниқ таъсирида яшил ёки кўк ранга бўялади.

Унитар – ягона, бир бутун

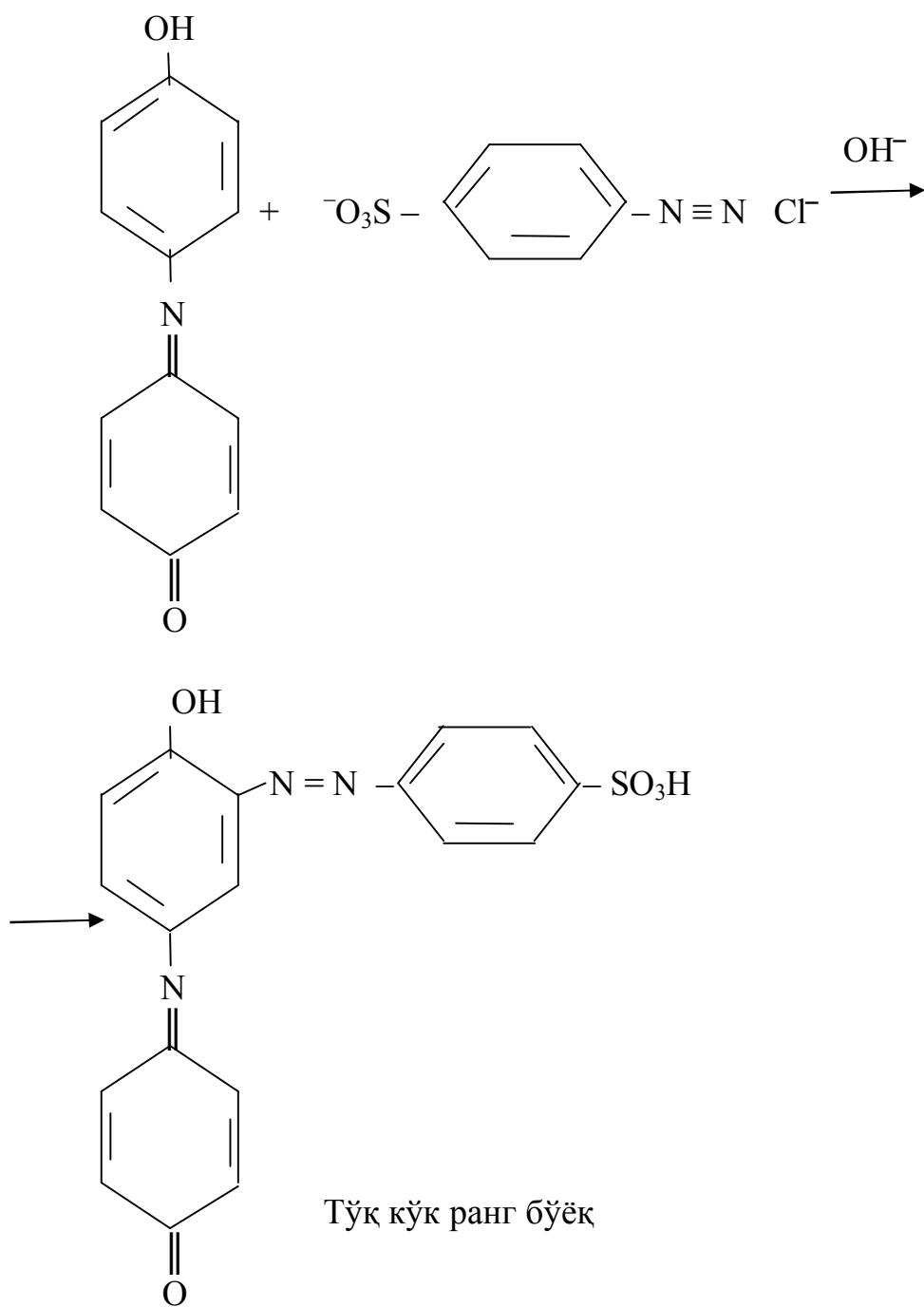
Натрий нитритни бир неча кристаллари (0,1-0,22) 1-2 мл конц. H_2SO_4 эритилади. Ҳосил қилинган эритмага 0,1-0,2 г чамаси фенол солинади. Аралашма тиниқ кўк ёки яшил рангга бўялади. Ранг ҳосил бўлмаса бироз киздирилади. (100° атрофида 1-2 мин давомида). Совутиб 20 мл сувга кўшилади. Бунда эритма қизил рангга бўялади ортиқча NaOH эритмаси таъсирида кўк ёки яшил рангга ўтади.

[Икки атомли феноллардан резорцин шундай реакция беради].

Орто- ва п-ҳолати бўш бўлган феноллар диазобирикмалар билан жуда осон азобирикиш реакциясига киришади ва азобўёқлар ҳосил қилади. Бу реакциядан фенолларни (топишда) аниқлашда фойдаланиш мумкин.

Диазоний тузи эритмасини фенолни ишқорли эритмаси билан аралаштирилганда рангли чўкмани тез чўқишини кузатиш мумкин.

Бунда азобирикиш реакцияси қуйидагича боради:



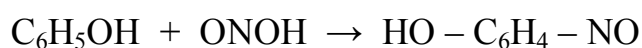
Азобирикиш реакцияси схемаси

Азобўёқ ажратиб олинди ва идентификация қилинди. Хуллас, бизнинг фикримизча бу ишларни олиб бориш орқали хиноид ўринбрасарли феноллар синтезлаб янги тип азобўёқлар синтез қилиш мумкин бўлди.

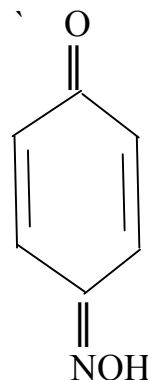
III-боб. ТАЖРИБАВИЙ ҚИСМ

3.1.Либерман реакцияси

Феноллар учун энг сезгил реакция нитрит кислота реакциясидир. [25]
Бунда фенолдан *p*-нитрозофенол ҳосил бўлади ва уни қайта гуруҳланиш натижасида *p*-бензохинон монооксими ҳосил бўлади:



(I)



(II)

p-бензохинон монооксим ортиқча фенол билан конц. H_2SO_4 иштирокида конденсатланиши натижасида индофенолга айланади. У эса тиниқ рангли бирикма *p*-ҳолатда ўринбосари бўлган феноллар бу реакцияга киришмайди. Фенол эфирлари ва тиофен билан реакция боради.

1-тажриба.

3.2.Фенолнинг индофенол реакцияси.

Микротителда текширилаётган фенол модданинг эфирли эритмасидан бир томчи олиб буғлатилиб қурилади ва унга янги тайёрланган реагент эритмасидан (натрий нитритнинг конц. H_2SO_4 даги 1% эритмаси) томизилади ва бир неча дақиқага қолдирилади. Сўнгра микротителдаги моддалар устига 1 томчи сув томизилади ва бунга ранг интенсивлиги ортади (кучаяди).

Аралашма совутилиб 1-2 томчи натрий гидроксид қўшилганда ранг ўзгариши кузатилади.

Фенолда кўк ранг қизилга, сўнгра яшилга резинда қизил → кўкга гидрохинонда яшил → қизилга пиргаллолда сиёхранг → қўнғирга тимол ва фенилсалицилапида. Яшил → қизилга → кўкка ўтади.

Фенолни аниқлаш чегараси 1 мкг резорцин ва пирокатехинда 5 мкг гидрохинон, флороглюцин ва пиргаллолда 10 мкг. [26]

2-тажриба

Либерман реакциясини бошқача ҳам олиб бориш мумкин. Бунда сульфат кислота ишлатилмайди. У қуйидагича

Реактивлар:

Натрий ишқори 15% эритма натрий нитрит, 20% эритма.

Реакцияни бажариш:

Пробиркага 1-2 мл 20% натрий нитрит эритмасидан қуйилади ва уни устига бир неча мг. текширилаётган фенол модда солинади. Эритма ранги паст ҳароратда кузатилади, яна иситилиб ва NaOH 15% эритмасидан 1 мл қўшилгач кузатилади.

Фенолларни бунда кузатиладиган ранги 4-жадвалда берилган.

4-жадвал

Фенолларни нитритлар билан Кастельони бўйича ўзаро таъсири натижасида ранглар

Бирикма	Ранг		
	Совуқда	Иситилганда	NaOH қўшилганда
Гидрохинон	Ўзгаришсиз	Сариқ	Қўнғир-сариқ
м-Крезол	Ўзгаришсиз	Сариқ	Қўнғир-сариқ
Ксиленоллар	Ўзгаришсиз	Сариқ	Сариқ
п-оксибензой кислота	Қўнғир	Тўқ-қизил	Сариқ
Пирокатехин	Сариқ	Қўнғир	Қизил
Пирокат.альд	Сариқ-қўнғир	Сариқ-қизил	Қизил-қон
Пирокатехин кислота	Сариқ-қўнғир	Қўнғир	Тўқ-қизил
Флороглюц	Кулранг	Тўқ қизил	Тўқ қизил

Айрим фенолларни 0,1-0,2 г. суюлтирилган хлорид кислота билан аралаштирилиб сўнг 50-100 мг натрий нитрит қўшилса (Уэра реакцияси) характерли ранг ҳосил қилади. Оҳиста иситилиб қайнатилади суюлтирилиб 10% NH_4Cl эритмасига қуяди.

Бунда қуйидаги ранг кузатилади.

5-жадвал

Уэра усули билан фенолларнинг натрий нитрити билан реакциясида ҳосил бўладиган ранг

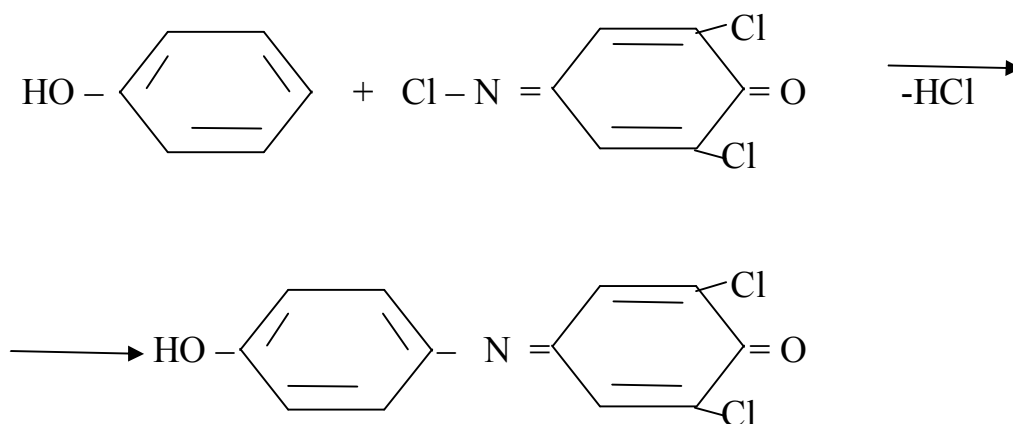
	Ранги	
	Иситилгандан кейин	NH_4Cl қўйилганда
м-Крезол	Қўнғир	Яшил
о-Крезол	Қўнғир	Тўқ яшил
п-Крезол	Қора-қизил	Қизил-қўнғир
фенол	Тўқ-қизил	Яшил-кўк

3-тажриба.

3.3. Крезолнинг индофенол реакцияси.

Пробиркада 0,005-1 г текширилаётган фенол модда олиб 1 томчи анилин билан аралаштирилади ва устига 5мл сув ва 2 мл хлорли оҳақ эритмасидан қўшилади. Хлорли оҳақ ўрнида натрий гипохлорид эритмаси ҳам олиш мумкин. Бунда аввал сиёҳранг ҳосил бўлади ва уни устига аммиакли сув қўшилса кўк индига ранги ҳосил бўлади.

Бунда индофеноллар ҳосил бўлади ва бир атомли феноллар билан осон боради. Бу реакция Гиббс томонидан такомиллаштирилди анилин ва хлорли оҳақ ўрнида N-хлоримин-2,6-дихлорхинон олинди.



4-тажриба

Реакция n-ҳолати буш фенолар билан осон боради. Реактивлар:

1. Бура эритма 19.1 г бура 1л сувда (рН 9,4)
2. Спирт суюлтирилган
3. N-хлоримин-2,6-дихлорхинон

5-тажриба

Гиббс реакциясини олиб бориш

1000 оғир қисм сувда 1-2 оғирлик қисм текширилаётган фено бўлган 10-50 мл эритмага бир неча томчи N-хлоримин-2,6-дихлорхинон эритмасидан томизилади. Бунда айниқса бура эритмасидан томизилгандан кейин тўқ-кўк рангли индофенол ҳосил бўлади. Суюлтириш чегараси 1:20000000.

6-тажриба

Текширилаётган (фенол) модда (ёки эритмаси) 1 томчи анилин, 5 мл H_2O ва 2 мл хлорли оҳак $Ca(OH)_2$ натрий гипохлорид эритмаси билан аралаштирилганда дастлаб сиёҳ ранг (тиниқ эмас) ҳосил бўлади. Унга аммиакнинг сувли эритмаси қўшилганда эса барқарор кўк ранг ҳосил бўлади (индиго рангли).

Реакция барча бир атомли феноллар билан боради. Айниқса тимол, карвакол, эвгенол ва бошқалар.

Анилин ўрнида ва хлорли оҳак олмай, хинон олиш мумкин. У ҳам индофенол беради.

Фенолни сувли ёки сув-спиртли эритмасига N-хлоримин-2,6-дихлорхинон суспензияси томизилса ва 1 томчи аммиак қўшилса қорамтил-кўк ранг ҳосил бўлади.

3.4.Реакция маҳсулотини ажратиш, тозалаш ва идентификациялаш.

Органик бирикмаларни ажратиб олиш, тозалаш, таҳлил қилиш ва тузилишини исботлаш учун кимёвий ва физикавий усуллар кенг қўлланилади. Бу усулларни изчиллик билан қўллаб органик бирикманинг тузилиши аниқланади. Демак, бирикманинг тузилишини аниқлаш уни реакцион аралашмадан ёки табиий маҳсулотлар аралашмасидан ажратиб олиш ва тозалашмадан ёки табиий маҳсулотлар аралашмасидан ажратиб олиш ва тозалашдан бошланади. Бунинг учун экстракциялаш, хайдаш, қайта кристаллаш, хроматографиялаш каби усуллардан фойдаланилади. [36,37]

Ҳозирги замон органик кимёсида физикавий усуллар катта аҳамиятга эга. Улар айниқса биологик полимерлар, биорегуляторлар каби мураккаб тузилган табиий бирикмаларнинг тузилишини аниқлашда муҳим роль ўйнайди.

Юқорида номлари қайд этилган физико-кимёвий усуллар биотиббий таҳлил учун ҳам аҳамиятлидир. Ушбу бобда биз кенг қўлланиладиган экстракциялаш, хроматографиялаш, поляриметрия, электрон спектроскопия, инфрақизил спектроскопия, масс-спектрометрия ва рентгенотузилиш таҳлил билан қисқача танишиб чиқамиз.

Органик моддаларни мураккаб аралашмалардан ажратиб олишда ва тозалашда экстракциялаш усули кенг қўлланилади. Экстракция тозаланиши керак бўлган модданинг ўзаро аралашмайдиган турли эритувчиларда ҳар хил эришига асосланган. Сувда эриган органик моддаларни сув билан аралашмайдиган эритувчилар ёрдамида экстракциялаш биоорганик кимё лабораторияларида қўлланиладиган усуллардан биридир. Моддаларни сувли эритмасидан экстракция қилишда органик эритувчи сифатида, асосан, диэтил, петролей эфир, бензин, бензол, дихлорэтан, хлороформ кабилар ишлатилади.

Бирор ўсимликдан ёки ҳайвон организмидан олинган мураккаб аралашмадан маълум бир моддани соф ҳолда ажратиб олиш учун ажратгич воронкалардан фойдаланилади. Экстракциялаш учун ажратгич воронкага

ажратилиши керак бўлган модда сақланган аралашманинг сувли эритмаси ва сув билан аралашмайдиган эритувчи, масалан, диэтил эфир қуйилади. Воронкага қуйилган суюқлик ҳажмининг $2/3$ қисмидан ошиб келмаслиги керак. Сўнгра ажраткич воронканинг оғзи қопқоғи билан ёпилади ва аста-секин чайқатилади. Эритувчининг чайқалиши натижасида ажраткич воронка ичида ҳосил бўлган босим воронканинг жўмрагини юқорига қаратган ҳолда очиб чиқариб юборилади, сўнгра аралашма яна чайқатилади ва яна жўмракни очиб ҳаво чиқариб юборилади. Бунда сувдаги модда эфирда эриб сувдан эфирга ўтади.

Кейин ажраткич воронка штативга ўрнатилиб суюқликларнинг тинишини ва икки қаватга ажралишини бир оз кутилади. Шундан сўнг ажраткич воронка оғзидаги қопқоғи олинади ва жўмрак очилиб пастки сувли қават бирор идишга қуйиб олинади.

Шундай йўл билан аралашманинг сувдаги эритмаси бир неча марта эритувчи билан ишланиб керакли моддани сувли эримадан ажратиб олинади. Сўнгра эфирли йиғмалар бирлаштирилади ва маълум қуриткичлар ёрдамида қуритилади. Қуриткич сифатида сувсизлантирилган кальций хлорид, поташ, натрий сульфат ва магний сульфатлар қўлланади. Қуритилган эфирли экстракт ҳайдаш колбасига филтрланади ва эритувчи сув ҳаммомида ҳайдаб олинади. Ҳайдаш колбасида қолган модда маълум ҳароратда ҳайдаш ёки кристаллантириш билан тозаланади.

Агар аралашманинг сувли эритмасидан керакли моддани ажратиб олишда диэтил эфир ўрнига хлороформ ишлатилса, хлороформ сувдан оғир бўлгани учун у пастки қаватда бўлади. Ажраткич воронкадан хлороформли экстракт қуйиб олинганда, унда сувли эритма қолади. Уни яна бир неча марта хлороформ билан экстракция қилиб керакли модда ажратиб олинади. Сўнгра йиғилган хлороформли экстракт қуритилади, филтрланади ва хлороформ сув ҳаммомида ҳайдаб олинади. Колбада қолган керакли модда эса ҳайдаш ёки қайта кристаллаш билан тозаланади.

Органик эритувчиларда кийин эрийдиган каттик моддаларни экстракция қилиш қўп эритувчи ва узок вақт талаб қилади. Шунинг учун бундай ҳолларда махсус асбоб-экстракторлардан, масалан, Сокслет аппаратида фойдаланилади.

Ҳозирги вақтда саноат миқёсида ҳам экстракция усулидан кенг фойдаланиб, ўсимликлардан табиий бирикмалар, масалан, мой, эфир мойлари, глюкозидлар, алкалоидлар, замбуруғлардан антибиотиклар, турли дори-дармонлар ва бошқалар ажратиб олинмоқда.

Хроматографиялаш. Тозалашнинг янги усуллариға хроматографиянинг хилма-хил турлари киради. Хроматография усулини биринчи марта рус олими М.С.Цвет 1906 йили кашф этди. Моддалар аралашмасини хроматография усули билан ажратишда аралашма ҳолидаги моддаларнинг адсорбент юзасига ютилиши ва ишлатилаётган эритувчида моддаларнинг сурилиши турлича бўлишидан фойдаланилади.

Хроматографик анализ асосан у турға бўлинади:

1. Адсорбцион хроматография;
2. Ионалмашиниш хроматографияси;
3. Таксимланиш хроматографияси.

Хроматографиянинг бу уч тури бир-бири билан узвий боғлиқдир. Хроматографияда адсорбция ҳодисаси билан бирга бошқа физикавий ва кимёвий ҳодисалар ҳам рўй беради. Масалан, адсорбцион хроматографияда ионалмашиниш жараёни, таксимланиш хроматографиясида эса сурилмайдиган суюқликни ушлаб турувчи сифатида олинган адсорбентнинг хусусиятига қараб моддаларнинг ютилиши ва ионалмашиниш жараёнлари содир бўлиди. Ҳозирги вақтда кенг қўлланилаётган қоғозда ва юпқа қатламда хроматографиялашда таксимланиш процесси билан бирга адсорбция жараёни ҳам содир бўлади.

Хроматографияда адсорбент сифатида алюминий оксид, силикагель, гиллмоя кукуни, крахмал, целлюлоза кукуни, активлантирилган кўмир, полиамид ва бошқалар ишлатилади.

Ўсимлик ва ҳайвон организмида жуда кам миқдорда учрайдиган турли моддалар: дармондорилар, пигментлар, антибиотиклар, глюкозидлар, алкалоидлар ва бошқаларни ажратиб олишда тақсимланиш хроматографиясидан кенг фойдаланилмоқда.

Тақсимланиш хроматографияси бўлинаётган аралашмадаги таркибий қисмларнинг ўзаро бир-бири билан аралашмайдиган икки суюқлик ўртасидаги тақсимланиш коэффициентининг турлича бўлишига асослангандир. Тақсимланиш хроматографияси ҳам ўз навбатида қоғозда, юпка қатламда ва устун-найда хроматографиялаш турларига бўлинади.

Қоғозда тақсимланиш хроматографияси. Бу усул бўйича моддаларнинг тозалиги ва уларнинг нечта бирикмалардан ташкил топганлиги аниқланади. Бу усулда қоғозда доим адсорбцияланган ҳолда бўлган сув сурилмайдиган эритувчи (сурилмайдиган фаза) бўлиб, қоғознинг ўзи адсорбент бўлади. Олдиндан сув билан тўйинтирилган органик эритувчи ёки эритувчиларнинг аралашмалари сурувчи (сурувчи фаза) бўлади. Текширилаётган аралашманинг эритмасидан ва шу аралашмада бўлиши тахмин қилинган маълум моддадан ёки моддалар – “гувоҳлар” эритмасидан хроматографик қоғозга бир неча томчи томизилиб қуритилади. Сўнг у ичида сурувчи бўлган махсус зич ёпиладиган камерага тушириб қўйилади (1-расм). Сурувчи модданинг қайси синфга киришига қараб турлича ва ҳар нисбатда тайёрланади. Масалан, аминокислоталар учун система – изомой кислота ва сув (4:1); углеводлар учун n-бутанол, сирка кислота ва сув (4:1:5) ёки n-бутанол, пиридин ва сув (6:4:3) ишлатилади.

Эритувчи, яъни система қоғозга шимилиб, маълум баландликкача кўтарилгач хроматограмма камерадан олинади ва эритувчи етиб борган юқори чегара (фронт чегараси) белгилаб олинади. Шундан сўнг хроматограмма қуритилиб, махсус танлаб олинган ранг берувчи моддалар билан ишланади. Масалан, углеводлар n-аназидиннинг бутанолдаги 3%ди эритмаси ёки 0,4 г о-толуидин ва 0,5 г салицил кислотанинг 10 мл

этанолдаги эритмаси билан ишланганда углеводлар аралашмасининг ҳар бир таркибий қисми бўялган доғларни ҳосил қилади (2-расм).

Текширилаётган таркибий қисмларни хроматограммада аниқлаш учун моддаларнинг тақсимланиш коэффиценти R_f дан фойдаланилади. Моддаларнинг тақсимланиш коэффиценти R_f старт нуктасидан то доғ марказигача бўлган масофа (X)нинг, старт нуктасидан то фронт чегарасигача бўлган масофа (Y) га нисбатига тенг:

$$R_f = \frac{X}{Y}$$

R_f нинг қиймати қўлланилган системага, ҳароратга, қоғознинг турига ва бошқа омилларга боғлиқ бўлганлиги учун хроматографик тухлил маълум моддалар – “гувоҳлар” иштирокида олиб борилади.

Юпқа қатламли хроматография қоғозда тақсимланиш хроматографиясига ўхшашдир. Бунда моддаларнинг хроматографияси юпқа қатламга эга бўлган адсорбентлар (алюминий оксид, силикагель, целлюлоза, полиамид ва хоказо)да олиб борилади. Бу усулнинг афзаллиги қисқа вақт ичида модданинг тозалигини аниқлаш ва соф ҳолда ажратиш олишдадир. Шунинг учун ҳам кейинги вақтларда бу усул сунъий ва табиий моддаларни текширишда кенг қўлланилмоқда.

Органик моддаларни ўрганишнинг кейинги босқичида соф ҳолда ажратилган бирикмалар сифат ва миқдорий таҳлил қилинади. Натижада текширилаётган бирикманинг эмпирик (энг оддий) формуласи аниқланади. Эмпирик формула ҳамавақт ҳам модданинг молекуляр формуласига мос келмайди. Кўпчилик ҳолларда битта эмпирик формулага ҳар хил моддалар тўғри келади. Шунинг учун эмпирик формуладан ҳақиқий, яъни молекуляр формулага ўтиш зарурати туғилади, молекуляр формулага ўтиш учун эса текширилаётган модданинг молекуляр оғирлигини билиш керак. Молекуляр оғирликни аниқлашнинг турли усуллари бор:

1. Мейер усули – модда буғининг водород бўйича зичлигини топишга асосланган.

2. Криоскопик усул – модда музлаш ҳароратининг пасайишига асосланган.
3. Эбулиоскопик усул – модда қайнаш ҳароратининг ошишига асосланган.

Ҳозирги вақтда моддаларнинг молекуляр оғирлигини аниқлашда масс-спектрометриядан кенг фойдаланилмоқда.

Юқоридаги усуллар билан текширилаётган модданинг молекуляр оғирлиги топилгач, у эмпирик формула бўйича ҳисобланган оғирлик билан солиштирилади ва модда молекуласидаги элементларнинг атом сони, яъни молекуляр формула аниқланади.

Молекуляр формулани келтириб чиқариш – моддани ўрганишнинг дастлабки босқичидир, холос. Моддани тўла таърифлаш учун молекулада атомлар қай тартибда боғланганини, яъни модданинг тузилиш формуласини аниқлаш зарур. Бу эса физико-кимёвий усуллар билан амалга оширилади.

Тузилишни аниқлашнинг кимёвий усуллари ҳозиргача ўз аҳамиятини йўқотгани йўқ. Кимёвий усуллардан фойдаланиб сифат реакциялари ёрдамида функционал гуруҳлар топилади ва углевод ковурғасининг тузилиши аниқланади. Чунончи, қўш боғнинг мавжудлиги бромли сувнинг ва калий перманганат эритмасининг рангсизланиш реакцияси билан аниқланади.

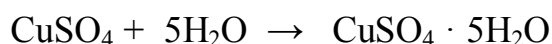
Молекулада фенол ёки фенол гидроксилининг борлиги темир (III) хлорид эритмаси билан содир бўладиган рангли реакция ёрдамида тасдиқланади. Альдегид гуруҳининг ўзига хос реакцияси – бу унинг кумуш гидроксиднинг аммиакли эритмасидан (Толленс реактиви) кумушни ва миснинг тартратли комплексида (Фелинг реактиви) мисни қайтариш қобилиятидир.

Бирикмаларда функционал гуруҳларнинг мавжудлигини яна уларнинг маълум ҳосилаларини олиш билан ҳам аниқланади. Масалан, альдегид ва кетонларни таърифлаш учун уларнинг 2,4-динитрофенилгидразонларини ҳосил қилиш реакциясидан фойдаланилади.

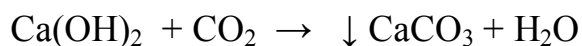
Сифат анализи. Бу анализда тоза органик моддалар таркибидаги элементлар (C, N, H, Cl, S ва бошқалар) анорганик бирикмаларга ўтказилиб, сўнгра анорганик ёки аналитик кимё усуллари билан аниқланади.

Углерод ва водородни аниқлаш. Баъзи бирикмалар чинни тигелга солиб ва аста-секин қиздирилганда олдинига кўмирга айланади, сўнгра ёниб кетади, бу ҳол модда таркибида углерод элементи борлигини кўрсатади. Аммо баъзи органик моддалар қиздирилганда учиб кетади. Бундай моддалар аввал мис (II)-оксид билан аралаштирилиб, сўнгра пробиркага солиб қиздирилади. Бунда углерод карбонат ангидридга, водород эса сувга айланади. Буни аниқлаш учун реакциядан чиқаётган маҳсулотлар сувсиз мис сульфат ва оҳакли сув орқали ўтказилади.

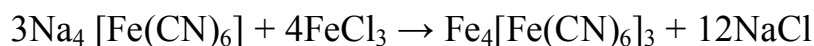
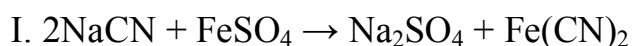
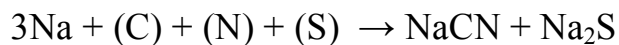
Мис сульфатнинг кўкариб мис купоросига ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) айланиши реакция маҳсулотларида сув борлигини кўрсатади:



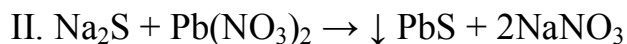
Оҳакли сувнинг лойқаланиши ёки чўкма пайдо бўлиши эса карбонат ангидрид ҳосил бўлганлигини кўрсатади:



Азот ва олтингугуртни аниқлаш. Органик модда натрий металининг бўлакчаси билан қўшиб қаттиқ қиздирилганда модда таркибида азот ва олтингугурт бўлса натрий цианид ва натрий сульфид ҳосил бўлади. Буларни берлин лазури ва қўрғошин сульфид ҳосил қилиш билан топиш мумкин:



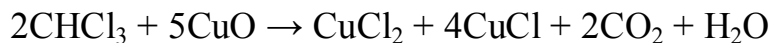
Берлин лазури



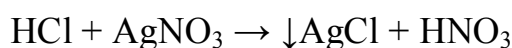
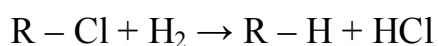
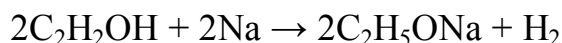
Қўрғошин сульфид

Галоидларни аниқлаш. Бирикма таркибидаги галоидларни тез аниқлашда Бейльштейн усули кенг қўлланилади. Бунинг учун текширилувчи

модда эритмасидан мис тўрга бир-икки томчи томизилади ва алангага тутилади, угар аланга кўк-яшил рангга бўялса, бу модда таркибида галоид борлигини кўрсатади. Масалан, хлороформ мис (II)-оксид иштирокида қуйидагича ёнади:



Галоидлар Степанов усули бўйича ҳам аниқланади. Бу усулда бирикмаларнинг спиртли эритмаси натрий метали билан қиздирилади. Ҳосил бўлган водород бирикмадан галоидни водород галогенид ҳолида сиқиб чиқаради. Унга нитрат кислота ва кумуш нитрат эритмаси қўйилса, кумушнинг галоидли тузи – оқ чўкма ҳосил бўлади:



Микдорий анализ. Органик бирикмалар таркибидаги элементларнинг микдорини аниқлаш микдорий анализ деб аталади. Элементларни микдорий аниқлашда икки хил анализ усулидан фойдаланилади. Биринчиси макроанализ – анализ учун 0,1-0,5 г гача модда сарфланади, иккинчиси микроанализ – анализ учун 0,001-0,005 г гача модда сарфланади. Органик кимёда, кўпинча, микроанализ усулидан фойдаланилади, чунки янги топилган органик бирикма, одатда жуда оз микдорда бўлади. Элементларнинг микдорий анализида сифат анализидаги каби реакциялардан фойдаланилади.

Углерод ва водородни аниқлаш. Бу элементларни микдорий аниқлаш усулини биринчи бўлиб немис химиги Ю.Либих таклиф қилган. Тарозида тортиб олинган бирикма мис(II)-оксид билан аралаштирилиб, махсус шиша найчада қиздирилади, ажралиб чиқадиган сув ва карбонат ангидрид оғирлиги маълум ютгичлар – кальций хлорид ва ўювчи калийнинг концентрланган эритмаларидан ўтказилади. Сўнгра кальций хлорид ва ўювчи калий қайтадан тарозида тортилади ва кейинги оғирлигидан олдинги айириб ташланса, сув ва карбонат ангидриднинг оғирлиги топилади. Шундан кейин углерод билан

водороднинг процент миқдори аниқланади. Масалан, 4,3 мг модда ёндирилганда 10,2 мг CO_2 ва 1,5 H_2O ҳосил бўлади дейлик. Карбонат ангидрид ва сувнинг оғирлигига қараб моддадаги углерод билан водороднинг проценти қуйидагича топилади:

$$1) \frac{44 - 12}{10,2 - x} \quad x = \frac{10,2 \cdot 12}{44} \approx 2,8 \text{ мг}$$

$$2) \frac{4,3 - 100}{2,8 - y} \quad y = \frac{2,8 \cdot 100}{4,3} = 65\%$$

Азотни аниқлаш. Азотнинг миқдори Дюма ва Къельдаль усуллари билан аниқланади. Дюма усулида органик бирикмалар мис (II) –оксидга аралаштириб қиздирилади. Ҳосил бўлган CO_2 , H_2O ва N_2 ишқор эритмаси орқали ўтказилиб, азотометрга юборилади. Ишқор эритмасида CO_2 , H_2O ютилади. Азотометрда йиғилган азотнинг ҳажмига қараб унинг миқдори аниқланади.

Къельдаль усулида органик бирикма концентрланган сульфат кислота билан қайнатилади, бирикманинг парчаланиши туфайли ундаги азот аммоний сульфатга айланади. Унга ишқор таъсир эттириб, соф ҳолда чиқаётган аммиак концентрацияси маълум бўлган кислотага (HCl , H_2SO_4) юттирилади ва у орқали азотнинг проценти аниқланади.

Кислородни аниқлаш. *Биринчи усул.* Органик бирикма C, H, O элементларидан ташкил топган бўлса, анализда топилган углерод билан водороднинг процентлари йиғиндиси 100%дан айирилади ва кислороднинг проценти аниқланади. Масалан, углерод 69,5%, водород 7,5% бўлса у ҳолда моддада $69,5\% + 7,5\% = 77\%$

$$100\% - 77\% = 23\% \text{ кислород бўлади.}$$

Иккинчи усул. М.О.Коршун усули бўлиб, бунда маълум оғирликдаги моддани кўмир билан аралаштириб шиша найчада қиздирилади; бирикмадаги кислород углерод билан бирикиб, углерод (II)-оксид ҳосил

килади ва у йод (V)-оксид орқали ўтказилади. Бунда сиқиб чиқарилган йодни тиосульфат билан титрлаб, кислороднинг миқдори аниқланади.

Галоидларни аниқлаш. Тарозида тортиб олинган бирикма нитрат кислота билан кумуш нитрат иштирокида қиздирилади ва ҳосил бўлган кумуш галоиднинг (AgCl , AgBr) миқдорига қараб бирикмадаги галоиднинг проценти аниқланади.

Модданинг эмпирик формуласини чиқариш. Миқдорий анализ натижасида номаълум моддада 62,21% C ва 10,36% H, 27,43% O борлиги аниқланди дейлик. Бу процентларни атом бирлигида ифодалаш учун улар шу элементларнинг атом оғирлигига бўлинади:

$$\text{C} = 62,21 : 12,01 = 5,1;$$

$$\text{H} = 10,36 : 1,008 = 10,2;$$

$$\text{O} = 27,43 : 16 = 1,7.$$

Атомлар молекулада бутун сон бўлганлиги учун бу катталиклар атомлар миқдорини кўрсатувчи энг кичик сонга бўлинади:

$$\text{C} = 5,1 : 1,7 = 3;$$

$$\text{H} = 10,2 : 1,7 = 6;$$

$$\text{O} = \frac{1,7}{1,7} = 1$$

Демак, номаълум бирикманинг эмпирик формуласи $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$.

Молекуляр оғирликни аниқлаш. Бирикманинг молекуляр оғирлиги шу бирикмани ташкил қилган атомлар оғирликларининг йиғиндисига тенг. $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ формулада 1 атом кислородга углероднинг 3, водороднинг 6 атоми тўғри келади. $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$, $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_4$, бирикмаларда ҳам элементларнинг нисбати юқоридагича қолаверади. Шу сабабли бирикмаларнинг формулаларини тўғри чиқариш учун уларнинг молекуляр оғирлигини аниқлаш керак. Авогадро – Жерар қонунига мувофиқ моддаларнинг молекуляр оғирлиги уларнинг буғ (газ) ҳолатида зичлигини водород бўйича икки марта кўпайтирилганига тенг.

Айрим моддалар буғланмайди, бундай ҳолларда модданинг молекуляр оғирлиги маълум эритувчида қайнаш температурасининг ошиши (эбулиоскопик) ёки музлаш температурасининг пасайишига (криоскопик)

қараб аниқланади. Ҳозирги вақтда органик моддаларнинг молекуляр оғирлиги масс-спектроскопия йўли билан оз модда сарфланган ҳолда тез аниқланилади.

Шундай қилиб, моддаларнинг молекуляр оғирлигини тўғри аниқлаш уларнинг тузилишини исботлашга имкон беради.

Органик бирикмаларнинг тузилишини физика-кимёвий усуллар билан аниқлаш. Соф органик моддаларнинг тузилишини аниқлаш учун уларнинг ташқи кўриниши, эриш қайнаш температураси, синдириш кўрсаткичи $[\alpha]_D$ хоссаларининг асосли, кислотали ёки нейтрал эканлиги ва молекулада қандай функционал гуруҳлар борлиги аниқланади. Сўнгра ҳозирги замон физика (спектрал) методлари ёрдамида бирикмаларнинг УФ –ульрабинафша, ИК – инфрақизил, ПМР – протон магнит резонанси ва масса-спестрометрия спектрларини ўрганиш натижасида бирикмаларнинг тузилиши исботланади. Шу билан бирга кимёвий классик усуллар (оксидлаш, қайтариш, гидролиз ва бошқа реакциялар) ёрдамида ҳам моддаларнинг тузилиши ўрганилади. Масалан, C_3H_6O формулалари бирикманинг тузилишини аниқлайлик. Бирикма назарий жиҳатдан қуйидаги уч хил тузилишдан бирига эга бўлиши керак.

3.5. Индофенолнинг ЮҚХ

Юпқа қаватли хроматография қуйидагиларга асосланган. Қичикроқ шиша пластинка бир томонига юпқа сорбент қавати ҳосил қилинади. Старт линиясига проба қўйилади ва пластинканинг четки қисмини эритувчилар системасига туширилади. Пластинкада суюқликлар ҳаракатланиб модда аралашмасини ажратади. Суюқлик кўтарилиш чегараси аниқланиб, пластинка қуритилади ва моддани билиб олиш учун очилтирилади. Ҳар бир модда учун R_f қиймати топилади. Бу старт линиясидан модда доғи марказигача бўлган масофани нисбатига тенгдир. Моддаларни аниқ билиб олиш учун айни пластинкага “гувоҳ” қўйилади. Шу “гувоҳ” R_f ига қараб текшириლაётган модда аниқланади. Бу усул билан моддаларни идентификация қилиш қуйидагиларга асосланади. Хроматограмма

очилтирилгандан кейин модданинг R_f ўлчанади ва “гувоҳ” модда R_f ига солиштирилади. Баъзида R_f ни қиймати хато аниқланиши ҳам мумкин.

Юпқа қаватли хроматографияда миқдорий анализ усулини иккига бўлиб ўрганиш мумкин. Биринси ҳолатда ажратилган модда бевосита қаватни ўзида аниқланади, аммо иккинчисида анализ қилишдан олдин адсорбент қаватидан ювиб олиниб текширилади.

Юпқа қаватли хроматографияда моддалар тез ва оддий усуллар билан ажратилади. Бу хроматографияда арзон ва содда асбоб-ускуналар ишлатилади. Асосан бу усул катта бюджетга эга бўлмаган лабораторияларда қўлланилсада жуда кенг қулайликларга эгадир.

Кўпчилик лабораторияларда ЮҚХ тез ва оддий усуллар билан миқдорий анализ қилиш талаб этилади. Бундай лабораторияларда визуал тенглаштириш усули қўлланилади. Қайсики бу усулда аниқлик даражаси 5% дан то 30%гача бўлади. Баъзи лабораторияларда аниқроқ натижа олиш талаб қилинади. Бунда аниқ қурилмалар ёрдамида 9-10% аниқлик билан натижалар олиниши мумкин. [34]

1. Визуал тенглаштириш усули:

Бу усулнинг қулай томони шундаки, тезда ва ҳеч қандай махсус мосламалар талаб қилинмасдан аниқланади. Ярим миқдорий анализ қилишда жуда қўл келади. Серияли анализ қилинганда аниқлик даражаси $\pm 10\%$ га келиши мумкин. Бунда аниқликни ошириш учун битта хроматограммани бир неча ходим ҳисоблаши керак. Бундан ташқари текширувчи рангни аниқ ажрата билиш керак бўлади.

2. Юзани ўлчаш усули.

Бу усул қийинроқ ва кўп вақтни олишига қарамасдан визуал усулга қараганда объективроқ ва аниқроқ натижа беради. Аниқлик даражаси 5-10%. Бу усул доғ интенсивлиги ўзгаришини ҳисобга олмайди.

Юзани планиметр билан ўлчаш ёки фотокопия олиш ҳамда миллиметр қоғозга тушириб, кейин квадратлар сони саналиб ҳисобланиши мумкин. Қийинчилик доғ юзаси чегарасини аниқлашда содир бўлади. Кичик юзали

доғларни чегарасини аниқлашда йўл қўйилган хато, ушбу усулнинг асосий манбаи ҳисобланади.

Эксперимент орқали шу нарса топилгаки, доғ юзаси билан туширилган модда оғирлигининг логарифми ўртасида чизиқли боғланиш мавжуд.

$$S = a \ln C + b$$

Бундан ташқари алгебралик усул билан ҳам изланаётган модда миқдори қуйидаги ифода билан топилиши мумкин. Бунда битта пластинкада учта эритма: стандарт эритма, намунавий эритма ва суюлтирилган намунавий эритма анализ қилинади.

$$\text{Log } W = \text{Log } W_s + [(\sqrt{A} - \sqrt{A_s} / \sqrt{A_A} - \sqrt{A}) \log D]$$

Бу ерда W – намунадаги модда миқдори;

W_s – стандарт эритмадаги модда миқдори;

D – суюлтириш коэффиценти;

A_s – стандарт эритма доғи юзаси;

A – намуна доғи юзаси;

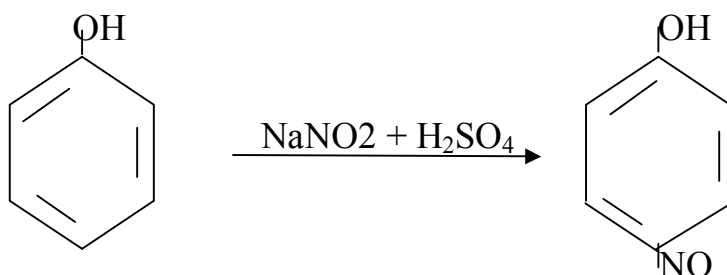
A_A – намунани суюлтирилгандаги доғи юзаси.

Юзани ўлчаш усули билан қўлланилганда стандартдан четлашиш 5-10% ташкил этади.

Хозирги вақтда моддаларни сифат ва миқдорий анализ қилишда сезгир аналитик приборлар ишлатилмоқда. Аммо бу приборлар аниқроқ маълумот бериши учун текшириляётган модда тоза бўлиши керак яъни чет қўшимчалар камроқ бўлиши керак. Бунинг учун модда ЮҚХда ажратилади ва ажралган модда адсорбентдан экстракция қилиш йўли билан ажратилади.

Бунда адсорбент ҳам етарли даражада тоза ва активлиги юқори даражада бўлиши керак.

Адсорбентдан моддани ажратувчи-эритувчилар жуда ҳам тоза бўлиши керак ва модда билан реакцияга киришмаслиги керак. Бундан ташқари шу мақсад учун ишлатиладиган эритувчи тозм бўлишига қарамасдан қўшимча равишда шиша аппаратларда қайта хайдалиши керак.

3.6. п-Нитрозофенол синтези [6]**Реактивлар**

Фенол 3,13 г

Натрий гидроксид 1,4 г

Сульфат кислота конц. 7,6 г

Асбоб ускуналар

Юмалоқ тугли колба уч оғизли 200 мл

Томчи воронкаси 10 мл

Механик аралаштиргич

Бунзен колбаси

Бюнхер воронкаси

Ажратгич воронка, термометр ва аралаштиргич билан жиҳозланган. Юмалоқ тугли сиҳими 200мл бўлган учоғизли колбага 3,13 г (0,33 моль) фенол солиб 1,4 г (0,035 моль) натрий гидроксид қўшилади ва 75 мл сувда эритилади. Аралаштирилган ҳолда 2,8 г (0,04 моль) натрий нитрит қўшилади. Реакцион аралашма 5⁰С гача совутилиб 1 соат давомида 7,8 г концентрик сульфат кислотани 21 мл сувдаги эритмаси қўшилади. Реакцион аралашма ҳарорати 5⁰С ошмаслиги керак.

Аралашма қора тусга киради ва бронза рангли чўкма ажралади. Аралашма 2 соат мобайнида ушлаб турилади. Сўнгра Бюнхер воронкасида филтрланади ва 5-6 марта совуқ сув билан (3-4 мл.дан) ювилади ва филтр қоғоз орасига олиб қурилади. Унум 3,3-3,5 г (80,5-85,4%)

п-нитрозофенол кўнғир рангли кукун 125-130⁰С парчаланиш билан суюқланади.

п-нитрозофенолни тозалаш учун активланган кўмир қўшиб иссиқ сувдан қайта кристалланади. Эритма совутилганда кўнғир рангли чўкма тушади.

8-тажриба

Фенолларнинг нитритлар билан реакцияси.

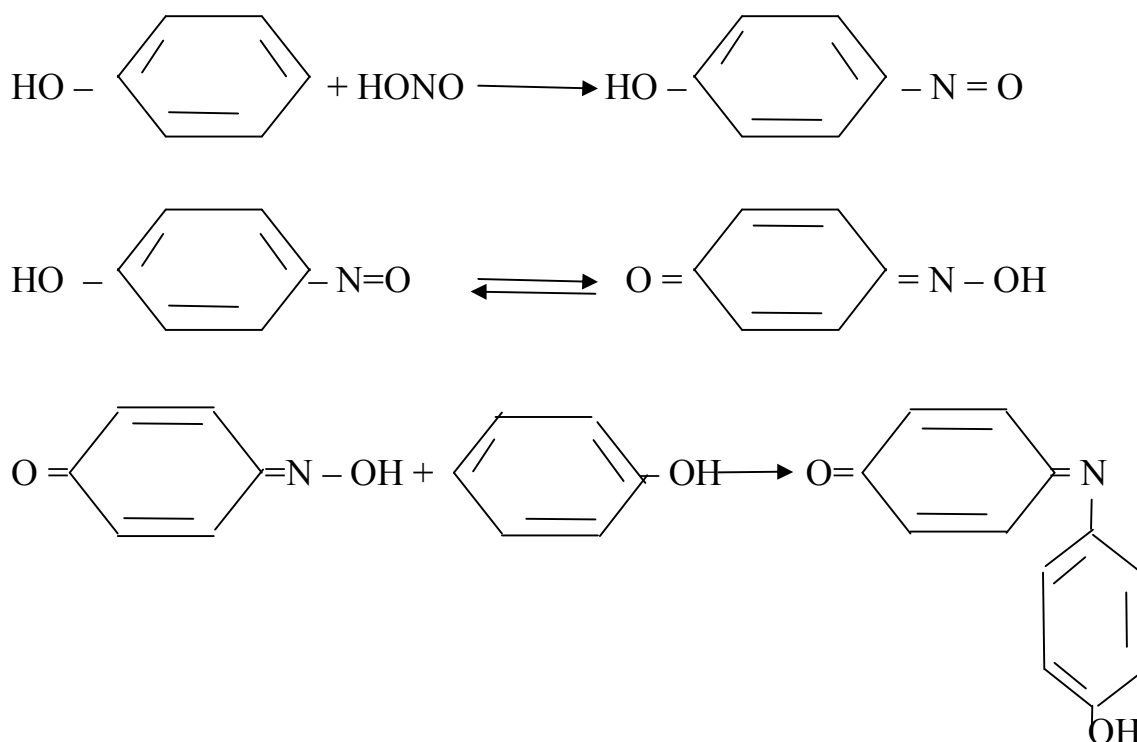
Бир атоми *p*-ҳолати бўш феноллар ва мета- қатор икки атоми феноллари нитритлар таъсирида *p*-нитрозофенол ҳосил қилади ва уни реакцияга киришмаган фенол билан ўзаро таъсири натижасида интенсив бўлган бўёқлар ҳосил бўлади.

Реакциясини бажариш учун оз миқдордаги сувда ёки N_2SO_4 эритилган фенолга тўрт хажм кўп конц. N_2SO_4 билан аралаштирилади ва унда 5% KNO_2 бўлиши керак. Оҳиста иситилади ва рангли бўёқ ҳосил бўлади. Аралашма совуқ сувга қуйилганда чўкма тушади.

9-тажриба

С-нитробирикмаларнинг бирламчи аминлар билан реакцияси.

p-ҳолати бўш феноллар нитрит кислота ёки нитрит кислота натрийли тузи ва конц. N_2SO_4 таъсирида конденсация реакциясига киришади. Бунда дастлаб нитрозобирикма ҳосил бўлиб уни кейинги реакцияси натижасида индофенол типигаги бирикмага айланади:



Бунда ишқор эритмаси тиниқ таъсирида яшил ёки кўк ранга бўялади.

Унитар – ягона, бир бутун

Натрий нитритни бир неча кристаллари (0,1-0,22) 1-2 мл конц. H_2SO_4 эритилади. Ҳосил қилинган эритмага 0,1-0,2 г чамаси фенол солинади. Аралашма тиниқ кўк ёки яшил рангга бўялади. Ранг ҳосил бўлмаса бироз қиздирилади. (100° атрофида 1-2 мин давомида). Совутиб 20 мл сувга қўшилади. Бунда эритма қизил рангга бўялади ортиқча NaOH эритмаси таъсирида кўк ёки яшил рангга ўтади.

[Икки атомли феноллардан резорцин шундай реакция беради].

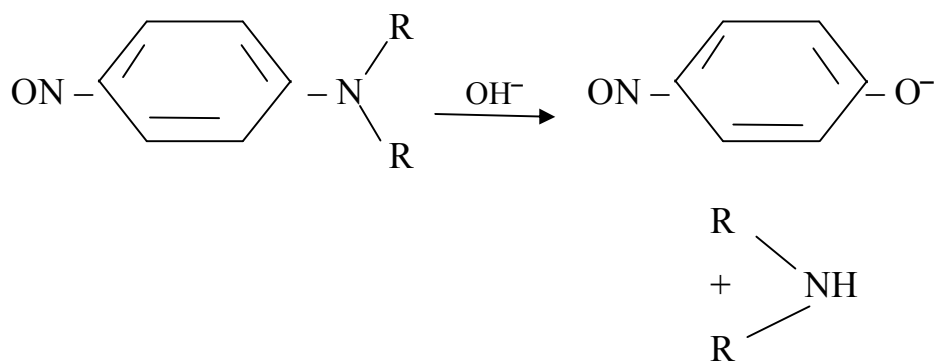
10-тажриба

3.7. n-Нитрозо-N, N-диметиланилин синтези

Сифими 25 мл кимёвий стаканга 10 г муз солинади ва 10 милли моль диметиланиланни 4 мл концентрик хлорид кислотада эритилади. 12 миллимоль натрий нитрити 3 мл сувда эритилиб 5°C дан паст ҳароратда муз ҳаммомида аралаштирилиб аралашмага оҳиста қўшилади. Бунда ҳарорат 5°C ошмаслиги керак ва азот оксидларининг ажралиши кузатилмаслиги керак. Сузли ҳаммомда 15 мин давомида совутилиб сариқ рангли хлорид кислотали тузи филтрланади. Ва муз билан совутилган хлорид кислота эритмаси билан ювилади, сўнгра спирт билан ювилади. с.х. 177°C (парчаланиш билан суюқланади).

Эркин асос олиш учун хлоргидрат оҳиста суюлтирилган сода эритмаси билан ишқорланади. Эфир билан экстракцияланади ва эфирли эритма бўғланади. Бунда узум яшил кристаллар кристалга тушади. с.х. 80°C (эфирдан ёки _____ эфиридан) Унум 95%.

Диалкиланилинларни нитрозалаш тоза диалкиламинлар синтези учун қўлланилади (3265)



Нитро ____ кучли хромофор, шунинг учун улар кўк ёки яшил рангга бўялган.

11-тажриба

3.8. Фенолларнинг диазобирикмалар билан реакцияси.

Орто- ва п-ҳолати бўш бўлган феноллар диазобирикмалар билан жуда осон азобирикиш реакциясига киришади ва азобўёқлар ҳосил қилади. Бу реакциядан фенолларни (топишда) аниқлашда фойдаланиш мумкин.

Диазоний тузи эритмасини фенолни ишқорли эритмаси билан аралаштирилганда рангли чўкмани тез чўқишини кузатиш мумкин.

Ишни бажарилиши.

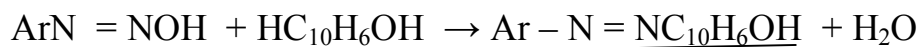
200 мг чамаси сульфанил кислотани 10 мл 2н хлорид кислота эритмасида иситиб эритилади ва аралаштириб туриб 1 мл 10% натрий нитрит эритмаси қўшилади. Диазобирикмани эритишдан бир неча томчиси фильтр қоғозга томизилади. Озгина фенол кристални олиб 15% натрий гидроксид эритмасида эритилиб ҳосил қилинган эритма томчиси фильтр қоғоздаги томчи ёнига томизилади ва уларни қўшилиши кузатилади. Иккита томчи бир-бирига теккан жойда ранги зона ҳосил бўлади. Сульфанил кислота ўрнида п-нитроанилин олиш мумкин. Бунда феноллар қуйидаги рангли бирикма ҳосил қилади:

Феноллар	Ранги
Фенол	Сарик
Тимол	Қўнғир
α -нафтол	Қизил-сиёҳранг
n-крезол	қизил

12-тажриба

Азобўёқ синтези

Нитрозобирикмани спиртли эритмасига β -нафтол эритмаси (суви) қўшилади ва гидрохлорид ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$) таъсир этилади. Сўнггра томчилаб Na_2CO_3 суюлтирилган эритмаси қўшилади. Реакцион аралашма ранги яшил $\rightarrow$ қўнғир $\rightarrow$ қизил бўлади. Сув билан суюлтирилганда азобўёқ чуўмага тушади.



↓

ХУЛОСА

1. Фенолларнинг индофенол реакцияси ва реакция маҳсулотларини таркиби ва тузилиши урганилди.
2. Индофенол бирикмалар ажратиб олинди ва ЮҚХ-си шароити ва Rf кийматлари аниқланди.
3. Фенол ва о-крезол асосида олинган индофенол бирикмада азобирикиш реакцияси олиб борилди ва реакция шароити урганилди.
4. Олинган индофенол бирикмалар асосида сульфонил кислота diazonий хлориди билан азобўёқ синтез қилинди.
5. Тадқиқот натижасида индофенол ва уни азобўёғи синтезининг препаратив усули яратилди.

ФОЙДАЛАНИЛГАН АДАБИЁТЛАР РЎЙХАТИ

1. Каримов И.А. “Юксак билимли ва интеллектуал ривожланган авлодни тарбиялаш – мамлакатни барқарор тараққий эттириш ва модернизация қилишнинг энг муҳим шарти” мавзусидаги халқаро конференциясининг очилиш маросимидаги нутқи. Маърифат газетаси. 18 февраль, 2012 йил. №14 (8455) 1-3бетлар.
2. Каримов И.А. “2009 йилнинг асосий яқунлари ва 2010 йилда Ўзбекистонни ижтимоий – иқтисодий ривожланишнинг энг муҳим устивор йўналишларига бағишланган Вазирлар Маҳкамасининг маърузаси” 29 январ 2010 йил №21 (4936) Тошкент.
3. Кадрлар тайёрлаш миллий дастури тўғрисида Ўзбекистон Республикаси Қонуни, Тошкент, 1997 йил 29 август.
4. Каримов И.А. “Баркамол авлод Ўзбекистон тараққиётининг пойдевори” Тошкент. Шарқ нашриёти. 1997 йил 63 бет.
5. Каримов И.А. “Юксак маънавият – енгилмас куч” Тошкент. “Маънавият” 2008 й. 173 бет
6. Каримов И.А. “Жаҳон молиявий инқирози, Ўзбекистон шароитида уни бартараф этишнинг йўллари ва чоралари” Т. “Ўзбекистон” 2009 й. 53 б.
7. Поянский Н.Г. “Усп.химии” 1047 (1980).
8. Поянский Н.Г. “Катализ ионитами” М. “Химия” 1993
9. Виллих А.И. “Ионообменный синтез” М. «Химия» 1973
- 10.Исмоилов Н.И., Абдурасулова А.Р. «Известия Вузов» Химия и химическая технология вып. 1984
- 11.Мельников Н.Н. и др. «Справочники по пестицидам» М. 1985
- 12.Журнал ВХО им. .И.Менделеева, 1978 г. Т. 23№2
- 13.Журнал ВХО им. .И.Менделеева, 1984г. Т. 29№1
- 14.Мельников Н.Н. «Пестициды» М. 1987 г.
- 15.Гар К.А. ХСЗСК, Москва, «Россельхозиздат», 1978
- 16.Полюдек Фабини, П.Бейрих «Органический анализ» Л. «Химия» 1981г.
17. П.Гордон, П.Грегори «Органическая химия красителей» М. 1987 г.

18. С.И.Искандаров, А.А.Абдусаматов, Р.А.Шоймардонов “Органик кимё” Т. Медицина 1979, 385-390 б.
19. Пирмухамедов И.М. “Органик кимё” Т. Медицина 1990, 259-266 б.
20. Нифантьев Э.Е., Миллиареси Е.Е. «Курс органической химии» М. Прометей, 1993 г.
21. Шабаров Ю.С. «Органическая химия» В. 2 т – М. Химия, 1991 г.
22. Березин Б.Д., Березин Д.Б. «Курс современной органической химии» - М. ВШ, 1999 г.
23. Ким А.М. «Органическая химия». – Новосибирск СУИ, 2001
24. Нейланд О.Я. «Органическая химия» М. «Высшая школа» - 1990 г. 750 стр.
25. Мазор Л. «Методы органического анализа» М. «Мир» 1986 г.
26. Шрайнер Р., Фьюзон, Д.Кортин, Марил Т. «Идентификация органических соединений» М. «Мир» 1983 г.
27. Роберт Д.Ж., Касерио М. «Основы органической химии». Т-1.
28. Терней А. «Современная органическая химия». М. «Мир» 1974 г. Т-1,2
29. Моррисон Р. Бойд «Органическая химия» М. «Мир» 1974 г.
30. Марч Д.Ж. «Органическая химия» М. «Мир» 1985 г. Т-1,4
31. Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П. «Органическая химия» М. Из-во МГУ 1999-2000 г. Т 1-4
32. Ингольд К. «Теоретические основы органической химии» М. «Мир» 1973
33. Гитие С.С, Глаз А.И., Иванов А.В. «Органический синтез», М. «Высшая школа», 1991.
34. Основной практикум по органической химии. Под ред. Г.Кэмптера. М. Мир, 1973 г.
35. Практикум по органическому синтезу. М., «Просвещение», 1974 г.
36. Грандберг И.И. Практические работы и семинарские занятия по органической химии. М. «ВШ» 1978 г.
37. Мищенко Г.Л., Вацуро К.В. Синтетические методы органической химии. М. Химия, 1982 г.