

24.2 (коп)

M 91

Мурзубраимов Б., Жапаров Т.,
Сагындыков Ж.

ОРГАНИКАЛЫК ХИМИЯ

Жогорку окуу жайларынын
студенттери үчүн окуу китеби

Ош 2001



24.2 (кыч)
M 91

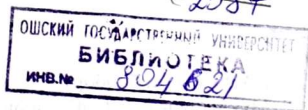
Мурзубраимов Б., Жапаров Т., Сагындыков Ж.

Ош МУ нун 50 жыл-
дыгына арналат

Органикалык химия

Жогорку окуу жайларынын
студенттери үчүн окуу китеби

Кыргыз Республикасынын билим, илим жана
маданият министрлигинин редакциялык - басма
кеңеши тарабынан сунушталган.



Ош 2001

ББК 24.2

М-91

Жооптуу редактор химия илимдеришин
доктору, профессор Сатывалдиев А.

Мурзубраимов Б., ж.б.

М-91. Органикалык химия: Жогорку окуу жайларынын студенттери үчүн окуу китеби. Мурзубраимов Б., Жапаров Т., Сагындыков Ж. - Ош: ОшМУ, 2001. 368б.

ISBN 9967-03-023-2

Жогорку окуу жайлардын студенттери үчүн даярдалган бул китеп Университеттердин химия, биология, экология медицина жана технология багытындагы адистиктердин программасына ылайык түзүлгөн. Китепте эки бөлүмдөн турган материалдарды авторлор эң негизги, керектүү жактарын алышып, ал материалдарды студенттерге түшүнүктүү кылып бере алышкан. Азыркы талашка ылайык, китептеги ар бир темадагы химиялык реакциялар, алардын механизмдери, стерохимиясын авторлор окуучуларга жөнөкөйлөштүрүп түшүндүрүүгө аракеттенишкен.

М 1705000000 - 2000

ББК 24.2

©«ОшМУ» басма борбору

©Б. Мурзубраимов, Т. Жапаров, Ж. Сагындыков

ISBN 9967-03-023-2

МАЗМУНУ

Кириш сөз	4
1.1. Органикалык химия жана анын мааниси	4
1.2. Органикалык кошулмалардын химиялык түзүлүш теориясы	7
1.3. Органикалык синтездин өнүгүү жолдору	9
1.4. Атом жөнүндөгү жалпы түшүнүк	12
1.5. Атомдун массалык саны	12
1.6. Атомдун электрондук структурасы	14
1.7. Атомдун бөлүп чыгаруу спектрлери	15
1.8. Электрондун толкундук абалы	16
1.9. Химиялык байланыштар. Байланыш деген түшүнүктү кандайча аныктоого болот	19
1.10. Коваленттик байланыш	21
1.11. Органикалык реакциялардын классификациясы жана механизмдери	25
2. Чектүү углеводороддор. Парафиндер	32
2.1. Чексиз каныкпаган этилендик углеводороддор. Алкендер. Олефиндер	49
2.2. Ацетилендик углеводороддор. Алкиндер	58
3. Диендик углеводороддор. Алкадиендер	67
3.1. Чектүү углеводороддордун галогендик кошулмалары	74
4. Кислоталар жана негиздер жөнүндө жалпы түшүнүк	78
5. Чектүү каныккан спирттер. Алканолдор	96
5.1. Эки атомдуу спирттер. Гликолдор	109
5.2. Үч атомдуу спирттер. Глицериндер	112
6. Карбонилдик кошулмалар. Альдегиддер жана кетондор	117

7.	Чектүү карбон кислоталары	129
7.1.	Карбон кислоталардын туундулары	139
7.2.	Бир негиздүү чексиз карбон кислоталары жана алардын туундулары.....	148
7.3.	Эки негиздүү карбон кислоталары	153
8.	Молекулада күкүртү жана азоту бар органикалык кошулмалар	162
8.1.	Тиоспирттер. Тиоэфирлер жана башка күкүрттүн кошулмалары	162
8.2.	Алифатикалык катарларынын нитрокошулмалары.	165
8.3.	Алифатикалык катардагы аминдер	171
9.	Оксикарбон кислоталары жана оптикалык изомерия	178
9.1.	Альдегидо- жана кетонкислоталар	188
9.2.	Амин кислоталары	194
10.	Углеводдор	205
11.	Циклоалкандар	229
11.1.	Терпендер	247
12.	Жыпар жыттуу кошулмалар. Фенолдор	258
13.1.	Жыпар жыттуу спирттер	304
13.2.	Жыпар жыттуу альдегиддер жана кетондор	307
14.	Жыпар жыттуу кислоталар	315
14.1.	Жыпар жыттуу эки негиздүү карбон кислоталары .	320
15.	Жыпар жыттуу аминдер	323
16.	Жыпар жыттуу азо- , диазокошулмалар	332
17.	Гетероциклдик кошулмалар	340

Сунуш кылынган китепте авторлор органикалык химиянын негиздерин бул илимдин өнүгүүсүнүн азыркы учурдагы деңгээлинде берүүгө аракеттеништи. Материалдардын жайгашуусу жана көлөмү университеттердин химия, биология, экология, медицина жана технология багытындагы адистиктердин программасына ылайык түзүлгөн. Мазмунунун негизин Ош мамлекеттик жана технологиялык университеттеринде көп жылдар бою окулган органикалык химия боюнча лекциялар курсу түздү. Теориялык суроолор атомдордун молекуладагы өз ара таасир этиши жана азыркы мезгилдеги кванттык механикалык түшүнүктөр А.М.Бутлеровдун химиялык түзүлүш теориясынын негизинде берилди. Органикалык химияда электрондук түшүнүктөрдү колдонуу жөнүндөгү жалпы маалыматтар китептин башталышында берилген. Лекциялардын учурунда бул материал көбүнчө бөлүнүп берилет, себеби органикалык химияны окуу процессинде электрондук түшүнүктөргө көп жолу кайрылуу керек. Азыркы учурдагы органикалык кошулмаларды изилдөөнүн физикалык методдорунун ролу чоң. Бул окуу китепте физикалык методдордун айрымдары гана берилди. Толук маалыматтарды физика курсунан же атайын монографиялардан тапса болот.

Ар бир темада өтүлгөн кезде кыйла орун химиялык реакциялардын механизмдерин түшүндүрүүгө жана органикалык химиянын жетишкендиктерин практикада колдонулуштары берилген.

Кыргыз тилинде чечмеленген химиялык терминдердин жетишсиздигине карабастан, химиянын закондорунун аныктамаларын, жоболорун так жана жеткиликтүү берүүгө аракеттендик.

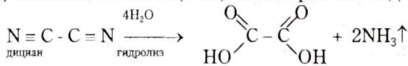
Сунуш кылынып жаткан окуу китеп азыркы учурда жогорку окуу жайларынын студенттери үчүн кыргыз тилинде жетишпей жаткан окуу адабияттарын толуктайт жана жогорку квалификациялуу адистерди даярдоодо чоң көмөк көрсөтөт деп эсептейбиз.

Б. Мурзубраимов
Т. Жапаров
С. Сагындыков

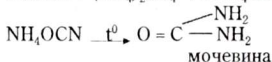
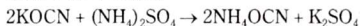
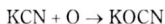
1. КИРИШ СӨЗ

Органикалык жана органикалык эмес заттар. Органикалык химиянын пайда болушу. XIX кылымдын башталышында белгилүү болгон бардык заттарды, алардан жаратылышы боюнча минералдык жана органикалык деп экиге бөлүшкөн. Ошол кездеги окумуштуулардын аныктоосу боюнча органикалык заттар тирүү организмдерде кандайдыр бир "тиричилик күчүнүн таасиринде пайда болот" деп көрсөтүшкөн. Мына ушундай идеалистик көз караштагы окумуштууларды "виталистер" (*латынча vita* - тиричилик) деп аташкан.

Виталистик көз караштагы окумуштууларга биринчилерден болуп 1824 - жылы немец химиги Ф. Велер сокку урду. Ал биринчи жолу органикалык эмес заттан органикалык затты, козу кулак кислотасын (1824) жана мочевины (1828) төмөнкүчө синтездеп алды.



козу кулак кислотасы



мочевина

Ал эми 1845 - жылы немец химиги А. В. Кольбе уксус кислотасын, 1854 - жылы француз окумуштуусу М. Бертло майды, 1860 - жылы орус окумуштуусу А.М.Бутлеров кантты синтездеп алды. Мына ушул ачылыштардын бардыгы органикалык кошулмалар жалаң гана тирүү организмдерде пайда болот деген виталистердин идеалистик көз карашын биротоло жокко чыгарды. Жогоруда көрсөтүлгөн синтездик заттардын алынышы органикалык эмес заттар менен органикалык заттардын ортосунда кескин айрымалуулук жок экендигин далилдеди. Болгону гана көпчүлүк органикалык эмес заттар молекулалык эмес түзүлүшкө ээ болушат, ошондуктан алардын эрүү, кайноо температуралары жогору болот. Ал эми органикалык заттардын түзүлүшү молекулалык түзүлүшкө ээ болгондуктан алардын эрүү, кайноо температуралары төмөн болот. Органикалык кошулмалардын дээрлик көпчүлүгү күйүү касиетине ээ болушат жана жылытууда ажыроого дуушар болот.

1.1. Органикалык химия жана анын мааниси

Органикалык химияны окуп үйрөнүү менен, биз составы эң эле ар түрдүү болгон заттар менен таанышабыз, мында бир химиялык

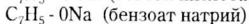
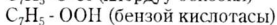
элементтин бардык заттарда болгон учурун бир да жолу кезиктирбейбиз. Органикалык заттардын составында башка элементтер менен бирге углерод болот. Демек, органикалык химия предмети - углероддун кошулмаларын жана анын алмашууларын үйрөтүүчү илим. Бирок, бул аныктама так эмес, себеби, углероддун оксиддери (II), (IV), көмүр кислотасы, анын туздары - карбонаттар, карбиддер касиеттери боюнча органикалык эмес заттарга таандык. Азыркы кезде органикалык заттар деп тирүү организмдерде учуроочу, ошондой эле синтездик жол менен алынуучу составында углероду бар кошулмалар аталат. Синтетикалык органикалык заттарга, мисалы: пластмассалар, синтездик булалар, медициналык дары - дармектер ж.б. кирет. Азыркы убакта органикалык кошулмалардын саны 6,5 млн. го жакын. Бул болсо углерод атомунун өз ара бири-бири менен ар түрдүү өлчөмдөгү чынжырларды пайда кылууга жөндөмдүү экендигин көрсөтөт. Ал эми органикалык эмес заттардын саны 500000 ге гана жакын. Азыркы кезде жаратылыштагы гана органикалык заттар эмес, андагы кездешпей турган адам баласына абдан керектүү болгон органикалык заттар, мисалы: каучуктун жаңы түрлөрү, дарылык заттар, полимерлер синтезделип алынды. Азык-түлүк программасын чечүүдө, мисалы, майды синтездөөдө, айыл чарба азык-түлүктөрүн иштетүүдө, нефтини, таш көмүрдү жана жаратылыш газын кайра иштетүүдө органикалык химиянын ролу абдан чоң. Органикалык заттардын түзүлүшүн теориялык жактан түшүндүрүүдө алгачкылардан болуп төмөнкү теориялар пайда болгон:

1. Берцелиустун электрохимиялык теориясы
2. Радикалдар теориясы,
3. Типтер теориясы.

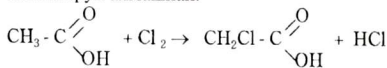
Берцелиустун электрохимиялык теориясы. Органикалык химияда XIX кылымдын башталышында швед окумуштуусу Э.Берцелиустун электрохимиялык теориясы пайда болот. Э.Берцелиустун теориясында органикалык эмес кошулмалардын электролиздениш фактысына таянып мындай деген: «Бардык химиялык заттар электростатикалык тартылуу күчтөрүнүн таасиринде молекулага бириккен оң жана терс элементардык атомдордон, же атомдор группаларынан турат» деген. Э.Берцелиустун идеясы органикалык эмес химиянын өнүгүшү үчүн белгилүү бир этапка чейин прогрессивдүү болгон. Ал эми бул теорияны органикалык кошулмалар үчүн да колдонууда бир топ кыйынчылыктарга дуушар болгон, себеби, органикалык заттардын көпчүлүк бөлүгү эриткичтерде ээриген кезде иондорго ажырашбайт, электр тогун өткөрүшбөйт. Бул теория органикалык кошулмалар үчүн жараксыз болгондон кийин ордуна радикалдар теориясы пайда (1815-1834-жылдар) болду.

Радикалдар теориясы. Бул теориянын автору Гей-Люссак (1815-ж.) циан кошулмаларын изилдеп төмөнкүнү байкаган: "Химиялык реакция кезинде бир нече атомдордон турган группа өзгөрбөстөн бир заттын

молекуласынан экинчи заттын молекуласына эркин өтүп кетет". Молекуланын бул бөлүгүн эркин радикалдар деп аташкан. Мисалы: сиңил кислотасынын туздарында циан группасы -CN сыяктуу эле органикалык кошулмаларда да эркин радикалдар болушу керек деген тыянакка келишип, Велер баш болгон бир топ окумуштуулар радикал изилдешке киришет. 1832-жылы Либих менен Велер азыр бензой альдегиди деп аталган ачуу бадам майын изилдешип төмөнкүнү байкаган: Бул заттын составы C_7H_6O ; азыр ал банзой альдегиди (C_7H_5O-N) деп аталат. Химиялык реакция кезинде "ачуу бадам майынын" атомдорунун группалары (C_7H_5O) өзгөрбөстөн бир молекуладан экинчи молекулага эркин өтүп кеткендигин байкашкан. Мисалы: C_7H_5-OH (бензой альдегиди)

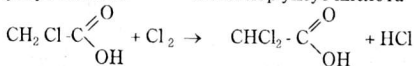


Молекуланын бул өзгөрүлбөгөн группасын (C_7H_5O)-бензоил радикалы деп аташып, органикалык эмес заттар атомдордон турган сыяктуу органикалык заттар радикалдардан турат деп тыянак чыгарышат. XIX кылымдын 30-жылдарында француз химиги Жан-Батист Андре Дюма органикалык заттардын хлор менен болгон реакцияларын изилдеп жатып, төмөнкүнү байкаган: хлор атому молекуладагы водород атому менен орун алмашкан (бул реакцияны металенсия реакциясы деп аташкан). Мисалы, уксус кислотасына жогорку температурада хлорду таасир эткенде хлор атому, ацетил тобундагы (C_2H_3O) водород атому менен орун алмашкан:

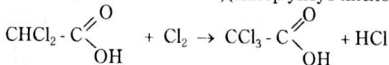


уксус кислота

монохлор уксус кислота



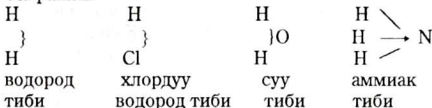
дихлор уксус кислота



үч хлор уксус кислота

Дюманын бул реакциясынын ачылышы радикал теориясынын авторлоруна урулган күтүлбөгөн сокку болот. Берцелиус баш болгон анын окуучулары бул изилдөөнүн аныктыгына шектенүү менен карашты, бирок, изилдөөнүн жыйынтыгы анык эле. Радикалдар теориясы жокко чыккандан кийин, анын ордуна типтер теориясы пайда болду (1854 - ж).

Типтер теориясы. 1854-жылы француз химиктери Ш.Ф.Жерар жана А.Лоран өздөрүнүн типтер теориясын жарыялашты. Бул авторлордун көрсөтмөсү боюнча "Химиялык реакция кезинде, молекулалар ичинде абдан терең өзгөрүүлөр жүргөнүктөн реакциянын жыйынтыгында көптөгөн заттар пайда болот. Демек, молекуланын түзүлүшүн билүүгө эч мүмкүн эмес. Биз реакциянын натыйжасында пайда болгон заттарды божомолдуу түрдө гана ал заттар кайсы типтерге таандык экендигин айта алабыз" деп көрсөтүшөт. Бардык заттарды негизинен төрт типке бөлүшкөн:

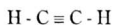
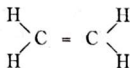
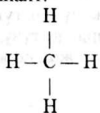


Углеводороддорду водород тибине киргизишсе, анын галогендик кошулмаларын хлордуу водород тибине, спирт, эфир, кислоталарды суу, ал эми составында азоту бар кошулмаларды аммиак тибине таандык деп көрсөтүшөт. Заттардын түзүлүшүн билүүгө мүмкүн эмес деген типтер теориясынын идеалистик көз карашына орус окумуштуусу А. М. Бутлеров каршы чыгып, өзүнүн материалистик көз караштагы теориясын, химиялык түзүлүш теориясын 1861 - жылы жарыялады.

1.2. Органикалык кошулмалардын химиялык түзүлүш теориясы

XIX кылымдын биринчи жарымында углерод кошулмаларынын химиясынын абдан тез өсүшү, химиянын жаңы бөлүмү органикалык химияны түзүүгө алып келди. Бирок, көпчүлүк органикалык кошулмалардын касиеттери органикалык эмес химиянын теорияларына толук баш ийбегендиги байкалды. Булар органикалык заттардын түзүлүш теориясын иштеп чыгууга муктаждыкты туудурду, ошондуктан көп сандаган материалдарды талдап көрүп, А.М.Бутлеров заттардын касиеттерин, алардын түзүлүшүнөн издөө керек деген тыянакка келип, 1861 - жылы химиялык түзүлүш теориясын ачты. Анын негизги жоболору төмөнкүлөр:

1. Атомдор молекулаларда тартисиз, баш аламан жайланышпастан, валентүүлүгүнө жараша бири-бири менен белгилүү иреттүүлүктө жайланышат. Мисалы, метандын, этилендин жана ацетилендин молекулаларында атомдор төмөнкү абалдан башкача түзүлүшкө ээ боло алышпайт:



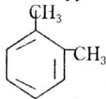
2. Заттардын касиеттери молекуласындагы атомдордун табиятына жана канча санда катышкандыгына жараша болбостон, кандай тартипте жайланышканына да байланыштуу болот. Мисалы:



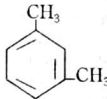
бензол
Кайн.
T=80°C



толуол
Кайн.
T=111°C



орто ксилол
Кайн.
T=144°C

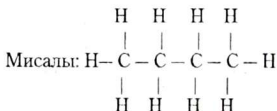


Мега ксилол
Кайн.
T=139°C

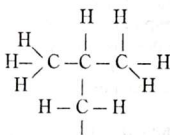


пара ксилол
Кайн.
T=138°C

3. Составы, малекулалык салмагы бирдей, бирок түзүлүшү түрдүүчө болгон, ошого жараша физикалык жана химиялык касиеттери да ар түрдүү болгон заттар изомерлер деп аталат.



Н-бутан Кайн. T = -0,5°C



Изобутан Кайн. T=-11,7°C

4. Химиялык реакция кезинде молекуланын бир бөлүгү өзгөрбөстөн бир заттан экинчи затка эркин түрдө өтүп кетет (эгерде реакциянын шарты канааттандырылса). Ошондуктан молекуланын бул бөлүгү эркин радикал деп аталат.

5. Молекуланы түзгөн атомдор же атомдук группалар бири-бирине таасир кылышкандыктан, алардын активдүүлүгү жана реакцияга жөндөмдүүлүгү ушуга байланыштуу болот.



Кислоталык касиети жогорулайт

А.М.Бутлеровдун химиялык теориясы ачылганына 130 жылдан ашык убакыт өтсө да, анын теориясын бүткүл дүйнөнүн химиктери ийгиликтүү пайдаланууда. Бул теория жалаң гана белгилүү болгон органикалык заттардын түзүлүшүн жана касиеттери жөнүндө түшүнүк бербестен, ошондой эле, али белгисиз болгон заттардын түзүлүшүн теориялык жактан көрө билүүгө жана аларды синтездөөгө жол көрсөттү.

изомерлешүү реакциясы (А.Е.Фаворский, 1886-ж); чектүү углеводороддорду нитрлөө реакциясы (М.И.Коновалов, 1887-1893-ж.ж); металлоорганикалык кошулмалар жардамында β -окси-кислоталарды алуунун жалпы жолу болгон "Неформатский реакциясы" (С.Н.Неформатский 1887-ж); альдегид жана кетондордон углеводороддорду алуу "Кижнер реакциясы" (Н.М. Кижнер, 1900-ж); жана башкалар.

Жогоруда көрсөтүлгөндөй биринчи органикалык синтезден кийин (1824-1828-ж.) 70 жыл аралыгында органикалык жаңы заттардын синтезделиши ушунчалык тез өнүккөн. 1900-жылдарда синтез жолу менен алынган органикалык заттардын саны бир нече ондогон миңге жеткен эле. Бул өз кезегинде айыл чарбасында көптөгөн керектүү заттарды өндүрүүгө мүмкүнчүлүк берди. Натыйжада XIX кылымдын акырында химиялык завод фабрикалардын саны көбөйө баштады. Булардан көбүнчө боёк заттарын алууга болору илимде белгилүү болгон. Демек, мындан башка да органикалык синтез маселелердин чечилишине негизги өбөлгөлөрдү түзүп берди: Алсак,

1. Спирттерди жана жуугуч заттарды өндүрүүдө;
2. Азот кошулмаларын чыгаруу проблемасын чечүүдө;
3. Фармацевтика препараттарын өндүрүүдө;
4. Жарылгыч жана уу-химикаттарды чыгарууда;
5. Нефтини кайра иштетүү жана нефть-химиялык синтезди өнүктүрүүдө;
6. Синтездик жол менен каучуктарды алууда;
7. Пластмассаларды жана полимердик заттарды алууда;
8. Табигый жана синтездик жол менен булаларды өндүрүү ж.б. ыкмаларды көрсөтүүгө болот.

СССРде органикалык синтездин өнүгүү жолу кандай болгон? Көңүлдү мына ошого бурсак, XIX кылымдын аягында башка мамлекеттердегидей эле Россияда да органикалык химияга тийиштүү маселелер негизги орунда болуп келген. Ушул кездерде Казанда, Петербургда жана Москва шаарларында органикалык химиянын ири илимий мектептери пайда болуп, аларга Н.Н. Зинин (1812-1880жж, Казан мектеби) А.Е.Фаворский (1860-1945-жж, Петербург мектеби) Н.Д.Зелинский (1861-1953-жж, Москва мектеби) жетекчилик кылышкан. Айрыкча совет доорунда А.Е. Фаворскийдин Н.Д. Зелинскийдин илимий эмгектеринин мааниси жогору бааланып келди. Академик А.Е.Фаворскийдин жетекчилиги астында ацетилен, аллен жана диендик углеводороддордун химиясы боюнча көп илимий иштер иштелди. Атактуу окумуштуулардан С.В.Лебедев, А.Е.Порай-Кошиц жана И.Н.Назаровдор жогоруда аталган мектептерден окуган кадрлардан болушкан.

С.В. Лебедев этил спиртинен диендик углеводородду алып жана дүйнөдө биринчи болуп синтездик каучукту алуу жолун иштеп чыккан (1931). А.Е.Порай Кошицанын илимий эмгектери өлкөбүздө

биринчи жолу анилин боёкчулук өнөр жайынын өнүгүшүнө зор таасирин тийгизди.

И.Н.Назаров ацетилен жана анын кошулмаларынын химиясын изилдеди. Ал винилетилкарбинолдун негизинде оорутбоочу дары-дармектерден промедолду синтездөөнү ишке ашырган. Академик Н.Д.Зелинский химиктердин чоң мектебин жараткан, углеводороддордун, айрыкча нефти химиянын өнүгүшүнө зор салым кошкон окумуштуу чектүү жана чексиз жабык чынжырлуу углеводороддордун касиеттерин изилдөөдө жана синтезделишинде Н.Д.Зелинский чоң эмгек сиңирген. Ал органикалык катализдик синтезге негиз салуучулардан болгон. Окумуштуу химик-органиктер А.А.Чугаев, С.С.Наметкин, А.Н.Несмиянов, Б.А.Казанскийлер, Н.Д.Зелинскийдин окуучуларынан болушкан. Ошондой эле (А.Е.Чичибабин; 1871-1945-ж.ж А.Е.Арбузов 1877-1967-ж.ж; В.М.Радионов 1878-1954-ж.ж; Н.Н.Ворожцов 1881-1941-ж.ж; М.А.Ильинский 1856-1941-ж.ж; П.П.Шарыгин 1881-1939-ж; А.П.Орехов 1881-1930-ж.ж.; А.Н.Бах 1857-1946-ж.ж.); жаратылыш кошулмаларынын боёк заттары боюнча, фосфор органикалык кошулмалар, фармацевтика же дары-дармек, кагаз целлюлоза химиясы жана башкалар боюнча изилдешкендигин баса белгилеп көрсөтсөк болот. Атактуу химиктерден А.Н.Несмянов (1899-1980-ж.ж); М.М.Шемякин (1908-1970-ж.ж) өздөрүнүн элементарорганикалык жана табигый кошулмалар химиясы жөнүндөгү фундаменталдык эмгектери менен биздин органикалык химия илимин бүткүл дүйнөгө таанытты.

М.М.Шемякин хлораминфеникол, левомицетин, хлормицетин синтездерин иштеп чыкты, биоорганикалык химия институтуна негиз салды.

Н.А.Несмянов жана анын шакирттеринин илимий иштеринин натыйжасында сымап органикалык кошулмаларды алуунун diazometод жолу табылды, ушул жолдун негизинде бир катар сымап органикалык кошулмалар синтезделди, алардын биринчисинен экинчисине өтүшүндөгү реакциялардын механизмдери жана химиялык байланыштары аныкталды. А.Н.Несмяновдун 1934-жылдагы Москва университетинде ачылган металлоорганикалык кошулмалар институту болуп, андан бөлүнүп чыкты. Окумуштуу химик-органик Г.А.Разуваев, И.Л.Кнуныц, О.А.Ревтов, А.Д.Петров жана А.В.Топчиевдин жүргүзгөн илимий эмгектери органикалык химия илимин өнүктүрүүгө баа жеткис салым кошту.

Ушул жерден дагы бир олуттуу маселе жөнүндө айта кетсемби дедим. Анткени, химия илиминин бүгүнкү күндөгү өнүгүшүн, анын бүт дүйнөгө, бардык өндүрүшкө жайылтылган алгылыктуу тажрыйбаларын терең үйрөнүүгө бүгүн биздин жаштарыбызда кандайдыр бир кыйынчылыктар пайда болууда. Алар: жогорку окуу жайлары жана коомдук башталыштарда чыгарылган химиялык адабияттар негизинен орусча болуп кыргыз тилинде чыккандарынын жок болуп жаткандыгы деп кесе айтсак болот. Химияны үйрөнүүдөгү химиянын башталыш этабындагы алгачкы түшүнүктөрдүн ичинен атом жөнүндөгү, анын

жаратылышы жана касиети боюнча маалымат берүү абдан негиздүү деп ойлойм. Органикалык химия илими углероддун кошулмалары жөнүндөгү илим болсо да химик-органиктер көп элементтердин мисалы водород, азот, күкүрт жана фосфор элементтеринин түзүлүшүнө, касиеттерине дайыма келишет. Акыркы жылдарда химик-органиктерди органикалык эмес химияда каралуучу элементтер, калай менен бор чоң кызыгууларды пайда кылууда. Ошондуктан атом жана анын касиеттерине түшүнүк берүү зарыл деп ойлойм. Бирок, бул маалыматтар (атом жөнүндөгү теориялар) элементардык химия курсунда бардыгында эле берилет. Ошондуктан атом жөнүндөгү түшүнүктөр, теориялар бул жерде кыскача баяндама иретинде гана берилет.

1.4. Атом жөнүндөгү жалпы түшүнүк

Мындан жүз жыл мурда атом бөлүнбөй турган жаратылыштагы негизги бөлүкчө деп атап келишкен. Ошол кездеги окумуштуулар атомдон да кичине бөлүкчөлөр бар экендигин ойлоп да коюшкан эмес. Атомдун бөлүнүшү жөнүндөгү ой жүгүртүүнү алар жөн эле убакытты бошко кетирүү деп эсептешкен. Азыркы кезде атомдун түзүлүшү бизге толук белгилүү болду. Атом абдан тыгыздалган ядродон, аны курчап турган электрондук булутчалардан турары белгилүү. Атомдун ядросунун негизги бөлүкчөлөрү болуп нейтрондор (электронейтралдуу абалдагы) жана протондор (бир оң зарядды алып жүрүүчү) саналат. Атом кадимки абалда электронейтралдуу делип, ядрону курчап турган электрондордун саны (бир терс) заттарды алып жүрүүчү, протондордун жалпы санына барабар болот. Атом бөлүкчөлөрүнөн (нейтрон, электрон, протон) массасы ушунчалык кичине сан болгондуктан аны өлчөөдө атайын массанын шкаласы u (кээде дальтон деп аташат) менен белгилешет. Атом массасынын бирдиги u үчүн углероддук бирдик кабыл алынган ($\frac{1}{12}$) же ^{12}C . Атом бөлүкчөлөрүнүн массасын кээде субатомдук бирдик деп аталган шкала 1.1- таблицада берилген.

1.1-таблица

Атом бөлүкчөлөрүнүн сан мааниси

Электрондук заряды	$4,8 \cdot 10^{10}$ е.б. электрон зарядынын бирдиги -
Тынч абалындагы электрон массасы	$1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл
Электрондун толкун узундугу	$9,1 \cdot 10^{-28}$ г
Электрондун атомдук массасы	$2 \cdot 10^{10}$ см
Протондун атомдук массасы	$5,5 \cdot 10^{-4}$ u
Протондун массасы	1,0 u
Протондун толкун узундугу	$1,6725 \cdot 10^{-24}$ г
Протондун заряды	$1,3 \cdot 10^{13}$ см
Нейтрондук атомдун массасы	электрондук зарядынын I бирдигине /оң/
Нейтрондун заряды	1,0 u
Нейтрондун массасы	0
Нейтрондун массасы	$1,6757 \cdot 10^{-24}$ г

е.б.- электростатикалык бирдик

1.5. Атомдун массалык саны

Атомдун массалык саны деп ядродогу нейтрондордун жана протондордун жалпы санын айтышат. Массалык сан жакындаштырылган бүтүн сан түрүндө алынат, ал эми чындыгында, ядронун бөлүкчөлөрүнүн массасы бүтүн эмес сан болгондуктан атомдун массалык саны бүтүн болбойт. Эгерде биз ядронун бөлүкчөлөрүнүн массаларын (электрон, протон, нейтрон) кошуу менен ар кандай атомдордун массалык санын таба турган болсок, анда алынган массалык сан жалпы байкалган массалык сандан көптүк кылат. Бул сандык айырманы атомдун пайда болушундагы ядро бөлүкчөлөрүнүн өз ара аракеттенүүсүнөн бөлүнгөн же байланыш кубаты деп аталыш, Эйнштейндин төмөнкү теңдемеси менен билгиленет.

$$E = mc^2$$

1 г масса толук энергияга айланган кезде $22 \cdot 10^9$ (1 ккал=4,184 кДж) экендигин эске салабыз.

Атомдук масса. Элементтин атомдук массасы деп углерод-12 массасына салыштырмалуу элементтин орточо массасын аташат. Эгерде нейтрондун жана протондун ар биринин массасын жакындаштырылган бирге барабар деп алсак (1 u) анда нейтрондун массасы буга салыштырмалуу абдан эле кичине сан болуп чыгат. Көп элементтер үчүн атомдук масса бүтүн эмес ар түрдүүчө болуп чыгары шексиз. Мисалы сурманын атомдук массасы (86) - 121,75; бордуку (B) - 10,811; хлордуку (Cl) - 35,45; рубидийдики (Pb) - 85,47. Жогоруда көрсөтүлгөндөй бүтүн эмес сандардын болушу, элементтердин көпчүлүк бөлүгү ар түрдүү массалык сандардын аралашмасы болушат. Мындай касиеттеги элементтерди изотоптор деп аташат. Элементтин атомундагы протондордун жана электрондордун саны бирдей болушу керек эле. Ал эми изотоптордо болсо ядродогу нейтрондордун саны ар түрдүүчө болот. Демек, изотоптор өзүнүн атомдук саны менен эмес (протондордун саны) а массалык саны менен протондордун саны кошуу нейтрондордун саны) айырмаланат. Изотоптордун болушу жана таркалышы атомдук массалардын, анын маанисин да аныктайт. Жаратылышта элементтердин изотопторунун таркалышы 1.2-таблицада көрсөтүлгөн.

Атомдук массадагы бүтүн эмес сандар кайдан пайда болорун билиш үчүн хлорду алып көрсөк. Хлор (ат. массасы 35,5). Хлор 75,5 процент хлордон (^{35}Cl) жана 24,5 процент хлор-37 (^{37}Cl) дон турат, демек анын атомдук массасы $0,755 (35,0) + 0,245 (37,0) = 35,5$ углероддун атомдук массасы 12,01. Мындай болушу, бир жагынан таң каларлыктай болушу мүмкүн, себеби атомдук массасынын бирдиги үчүн углероддун атомунун массасынын $1/12$ бөлүгү кабыл алынган. Углероддун бир изотобунун массасы -12,000. Жаратылыш ^{12}C сан мааниси - 98,89 процент, калгандары изотоптор ^{13}C жана ^{14}C . Азыркы кезде углероддун

белгилүү болгон алты изотобунан жаратылышта үчөө гана кездешет (^{14}C радиактивдүү изотоп болуп саналат, углерод $-12,01$ болуп калгандыгы мына ушундай оор изотоптордун болушу менен түшүндүрүлөт). Углероддон башка органикалык кошулмаларда көп учуроочу элемент водород. Водороддун үч изотобу белгилүү: протий (водород $-^1\text{H}$, же жөн эле тритий (водород $-^3_1\text{H}$ же Т) . Протий менен дейтерий жаратылышта кездешет, ал эми тритий болсо жасалма жол менен алынат. Тритийдин бар, же жок экендигин Гейгердин эсеби боюнча аныкташат. Көбүнчө химик-органиктер атомдорду кыскача белгилер менен жазышат. Мисалы ^{12}C , D_2O - дейтерий оксиди (оор суу), ^{12}C углерод атому -12 . CHCl_3 хлороформ, SDCl_3 - дейтерохлороформ.

1.2-таблица

Эң кеңири таркалган изотоптор

Изотоптор	Жаратылыштагы проценттик саны	Атомдук массасы,	Ядролук багыты (спины)
^1H	99,98	1,008	1/2
^2H	0,02	2,014	1
^3H	0,00	3,016	1/2
^{10}B	19,6	10,013	3
^{11}B	80,4	11,009	3/2
^{12}C	98,89	12,000	0
^{13}C	1,11	13,003	1/2
^{14}N	99,63	14,003	1
^{15}N	0,37	15,000	1/2
^{16}O	99,76	15,995	0
^{17}O	0,037	16,999	0
^{18}O	0,20	17,999	0
^{19}F	100,00	18,998	0
^{31}P	100,0	30,974	1/2

1.6. Атомдун электрондук структурасы

Электрондордун атомдо жайланышы жөнүндөгү түшүнүктүн өрчүшүн караш көрөлү: эң мурда Резерфорддун ишинен баштоону туура көрдүк. Себеби анын мисалдарынан кинетикалык физиканын жана атомдун динамикалык сүрөттөлүшүнүн ортосундагы конфликт даана көрүнүп турат.

Концепциянын жоюлушу- жаңы идеянын зарылчылыгы.

Атомдун алгачкы модели электронду ачкан Дж. Дж. Томсонго таандык. Ал 1904-жылы оң заряддалган гомогендик сферага (тегерекке) кирген терс заряддалган электрондордон турат деген атомдун моделин сунуш кылат. Атомдун бул формасын "алча пудинги" - деп аташкан. Бөлүкчөлөрдүн таркалышы боюнча өзүнүн экспериментине (тажрыйбасына) таянып Резерфорд, Томсон сунуш кылган модель туура эмес экендигин көрсөтөт. 1911 - жылы ал, атомдун абдан тыгыз оң заряддалган ядродон жана аны курчап турган электрондон тураарын көрсөтөт. Ал эми ядронун тыгыздыгы болсо азыркы кезде 10^8 тонна

(миллиметрге) барабар болгон кээ бир жылдыздардын тыгыздыгына жакындап барат. (Жердин орточо тыгыздыгы 5,5 г/см³ барабар). Резерфорддун 1915 - жылдагы модели боюнча электрондор ядронун тегерегинде өзүнүн орбитасы боюнча айланып жүрөт деп эсептешкен. Классикалык физиканын постулатында заряддалган бөлүкчө ылдамдануу учурунда белгилүү бир күчтү бөлүп чыгарат дейт. Демек, электрондор ядронун айланасында өзүнүн орбитасында тынымсыз айлануу менен бирге үзгүлтүксүз энергия бөлүп чыгарып турат.

Электрон тынымсыз энергияны бөлүп чыгаруу менен анын орбитасы кыскарып олтуруп, электрон ядрога жакындай берет. Акырында тартылуу күчтүн таасиринде электрон ядрога кулап түшөт. Электрондун орбитасы кичирейген сайын анын бөлүп чыгарган энергиясы да өзгөрүлмө үзгүлтүксүз спектр болушу керек эле. Бул жогоруда айтылгандар тажрыйбадан далилденбеди. Классикалык физиканын айткандары электронго туура келбеди.

1.7. Атомдун бөлүп чыгаруу спектрлери

Эң жогорку басым менен ысытылган элемент өзүнөн жарык чыгара баштайт. Эгерде бөлүнүп чыккан нурду призма аркылуу өткөрсөк, призмадан өткөн нурдун спектри үзгүлтүксүз болбойт. Анын ордуна дискретүү белгилүү толкун узундуктагы түстүү багыттар (линейчатый спектр) пайда болот. Бул кубулушту аныктоо үчүн Резерфорддун окуучусу Нильс Бор ядронун тегерегинде айлангандай атомдун моделин түзгөн. Бордун ою боюнча электрондун орбиталары чектелген абалда, ар бир орбитага белгилүү энергия (квантталган катмарлар) туура келген. Башкача айтканда, электрондун өзүнө таандык орбитадан башка жакта болушуна тыюу салынат (башкача айтканда энергиясы квантталган). Электрон энергиясы төмөн орбитадан энергиясы жогору болгон орбитага өтүү үчүн ага белгилүү сандагы энергияны (квантты) жутууга туура келет. Электрон жогорку энергетикалык орбитадан төмөнкү энергетикалык орбитага өткөн кезде белгилүү сандагы квант энергияны бөлүп чыгарат. Бул өзгөчөлүк жогоруда айтылган спектралдык линиядагы белгилүү толкун узундуктагы түстөрдүн пайда болушуна түшүнүк берет. Бор сунуш кылган атомдун түзүлүшү белгилүү орбитадагы сызыктуу спектралдык линиялардын пайда болушун түшүндүрөт. Ар бир орбита үчүн белгилүү энергия туура келип ал энергияны негизги квант саны деп аташып n менен белгилешет. Биринчи орбита үчүн негизги кванттык сан $n=1$, экинчи орбиталь үчүн $n=2$ ж.б. Эгерде электрондун жогорку энергетикалык катмардан төмөнкү энергиялык катмарга өткөн кездеги бөлүп чыгарган нурдун толкун узундугу белгилүү болсо, эки энергетикалык катмардын энергиясынын айырмасын (ΔE) төмөнкү формуланын негизинде аныктоого боло



$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda}$$

ΔE - энергиянын айырмасы, h - Планк туруктуулугу ($6,6 \cdot 10^{-34}$ эрг) же ($6,625 \cdot 10^{-34}$ Дж С) жарык ылдамдыгы ($3,0 \cdot 10^{10}$ см/с) А. Дж. Заммерфелд орбиталдардын кээ бирлери эллипс абалында болорун, ошондуктан экинчи кванттык санды l кабыл алууну сунуш кылганда Бордун модели абдан туура деп табылган.

1896-жылы П.Зееман сызыктуу спектрди алуу үчүн дүүлүктүрүлгөн атомду күчтүү магнит талаасында жайгаштырган кезде спектрдеги линиялардын саны арткандыгын байкаган. Бул кубулуш Зееман натыйжасы деген атка ээ болуп, электрондордун энергетикалык абалын аныктоодо дагы бир кванттык санды, магниттик (m)кванттык санын кабыл алууга туура келди.

1921-жылдагы Штерин жана Герлахтын жүргүзгөн тажрыйбасынын негизинде төртүнчү кванттык саны s (спиндик-багыттык) кабыл алынды. Бул эки изилдөөчү төмөнкү кубулушту байкашкан. Газ абалындагы күмүш атомунун нурлары бирдей эмес магнит талаасына карама-каршы багыттагы эки нурдун таратылгандыгын табышкан.

1925-жылы төрт кванттык сандардын өзгөчөлүктөрүнүн негизинде Вольфган Паулинин (Запрет Паули): «Төрт кванттык саны бирдей болгон бир эле атомдун эки электрону болбойт» - деген эрежеси сунуш кылынган.

1.8. Электрондун толкундук абалы

1905 - жылы Альберт Эйнштейн биринчи жолу жарык нуру толкун касиетине ээ экендигин көрсөткөн. Бирок, 1924 - жылы гана француз окумуштуусу де Бройль микробөлүкчөлөрдүн массасы менен анын толкун узундугун сан жагынан байланыштырган төмөнкү формуланы сунуш кылат.

$$\lambda = h / m \cdot v$$

мында, λ - микро бөлүкчөнүн толкун узундугу, h - Планк туруктуулугу, m - микро бөлүкчөнүн массасы, v - микро бөлүкчөнүн ылдамдыгы.

Ал эми $m \cdot v$ -микро бөлүкчөнүн импульсу деп аталат. 1926 - жылы немец окумуштуусу Эрвин Шредингер биринчи жолу электрондордун толкундук кыймылга ээ экендигин математикалык жол менен далилдөө үчүн төмөнкү теңдемени сунуш кылат:

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{d^2 \psi}{dx^2} + \frac{d^2 \psi}{dy^2} + \frac{d^2 \psi}{dz^2} \right) + U \psi = E \psi$$

мында, \hbar - Планк туруктуусу; m - Бөлүкчөнүн массасы; U - Потенциалдык энергия; E - Толук энергия; X, Y, Z - Координаттар

Шредингердин формуласы (теңдемеси) электрондун канчалык энергияга ээ экендигин жана ядродон канчалык алыс турарын көрсөтөт.

Электрондун абалын көрсөткөн бир электрондуу функциясы (ПСИ- Ψ) орбиталь деп аталат. Ал эми 1927 -жылы Гейзенберг бир эле убакытта электрондун абалы жана энергиясын так аныктоого мүмкүн эмес деген оюн айтып, өзүнүн анык эмес теориясын сунуш кылат. Жогоруда айтылгандардан Шредингердин теңдемеси азыркы замандагы кванттык механикага негиз салган теңдемелерден болуп калды.

XIX кылымдын 30 -жылдарынан баштап, физика, математика жана химия илимдеринде илимдин жаңы тармагы кванттык теория пайда боло баштады.

Атомдордун касиеттери. Бул суроого жакшы түшүнүш үчүн атомдордун төмөнкү касиеттерин билиш зарыл. Аларга атомдордун ионизациялык потенциалы - электронго жөндөмдүүлүгү (жакындыгы) жана терс электрдик касиети кирет.

Көлөм. Канткен менен да атомдордун көлөмүн так көрсөтүү мүмкүн эмес. Себеби жогоруда көрсөтүлгөндөй ядро менен электрондун аралыгы анык эмес, ал аралык үзгүлтүксүз өзгөрүп турат. Атомдордун көлөмү ар башка жолдор менен аныкталышы мүмкүн. Мисалы физикалык метод ренгенструктуралык анализдин жардамы менен аныкталат. Бул изилдөөнүн натыйжасы төмөнкүлөрдү көрсөттү. Мезгилдик системада атомдордун көлөмү солдон оңго карай азайып барат, ал эми группаларда болсо жогортон төмөн көздөй көбөйөт.

Ионизациялык потенциалдар жана электрондорго жөндөмдүүлүктөрү. Газ абалында атомдордон электрондорду тартып алууда кеткен эң аз минималдуу энергия санын ионизация потенциалы деп аташат. Демек, ионизация потенциалы - катиондор (оң заряддалган иондор) нейтралдуу атомдордон оңой же кыйын абалда пайда болорун көрсөтөт.

1.3. таблица

Кээ бир атомдордун ионизациялык потенциалдары

Элементтер	Ионизациялык потенциал, ккал/моль
Br	273
C	260
Cl	300
F	401
H	314
J	241
Li	124
N	335
Na	119
O	314

Ал эми нейтралдуу атом электронду өзүнө кошуп алганда бөлүнгөн энергияны атомдордун электронго жөндөмдүүлүгү деп аташат. Аниондор (терс заряддалган ион) атомдордон оңой же кыйындык менен пайда болушунда бул бөлүнүп чыккан энергиянын мааниси чоң.

Терс электрдүүлүк. Элементтердин химиялык касиеттери алардын сырткы электрондорунун абалына көз каранды болот. Демек, сырткы

электрондордун абалына эмнелер таасир этерин билүү химиктер үчүн абдан маанилүү. Атомдор электрондорду өздөрүнө ар кандай даражада тартышат. Сырткы катмардагы электрондору атомдордун өзүнө тартуу жөндөмдүүлүгү, атомдордун терс электрдүүлүк өлчөмү деп аталат. Атомдордун терс электрдүүлүк касиети канчалык күчтүү болсо, алар ошончолук сырткы электрондорду өздөрүнө зор күч менен тартышат. Элементтердин терс электрдүүлүгү көбүнчө Полинг шкаласы менен көрсөтүшөт (1.4-таблица).

Элементтердин реакцияга жөндөмдүүлүгү терс электрдүүлүгү аз болгон металлдарда (мисалы, Na-0,9; Mg-1,3) жогору болот. Ошондуктан металлдарды оң электрдүү, металл эместерди терс электрдүү деп аташат. Мезгилдик системада элементтердин терс электрдүүлүгү группаларда жогортон төмөн карай азайса, ал эми мезгилдерде солдон оң жакты карай өсүп отурат. Сиздер химиялык байланыштарды өткөнүздөрдө атомдордун ортосунда негизинен эки күч иондук жана коваленттик байланыштарды пайда кылаарын, бул күчтөр байланыштардын эки четинде (катион, анион) жайланышарын билесиздер. Эгерде химиялык байланыштарды жогоруда көрсөтүлгөн шкаланын негизинде карай турган болсок, анда төмөнкүчө түшүнүк пайда болот. Химиялык байланыштагы атомдордун терс электрдүүлүгүнүн айырмасы 1,7 ден көп болсо байланыштын 50 пайызынан көбүрөөгү иондук формага ээ, ал эми терс электрдүүлүк айырмасы 1,7 ден аз болсо, анда байланыштын 50 пайызынан көбү коваленттик болот. Мисалы, цезий жана фтордун терс электрдүүлүгүнүн айырмасы 3,3 (4,0-0,7) ге барабар. Демек, цезий менен фтордун ортосундагы байланыш иондук болот. Ал эми углерод менен хлордун ортосундагы байланыш коваленттик, себеби, углероддун жана хлордун терс электрдүүлүгү 0,5(2,5-3,0) барабар.

1.4. таблица

Элементтердин терс электрдүүлүгү, Полинг шкаласы

Элемент	Терс электрдүүлүк
Водород (H)	2,1
Гелий (He)	-
Литий (Li)	1,0
Бор (B)	2,0
Углерод (C)	2,5
Азот (N)	3,0
Кислород (O)	3,5
Фтор (F)	4,0
Кремний (Si)	1,8
Фосфор (P)	2,1
Күкүрт (S)	2,5
Хлор (Cl)	3,0
Бром (Br)	2,8
Иод (I)	3,5

1.9. Химиялык байланыштар. Байланыш деген түшүнүктү кандайча аныктоого болот?

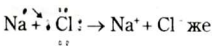
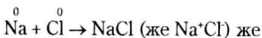
Бул бөлүмдө биз атомдор биригип, молекуланы кандайча пайда кыларын карап көрөбүз. Окуучуга химиялык байланыштардын түрлөрүн эске түшүрүү менен бирге органикалык химия курсунда көп кездешүүчү байланыштын коваленттик формасына, гибриддешүүсүнө, Льюистин структурасына жана резонанс теориясына көбүрөөк басым жасалат. Эгерде бири-биринен алыс турган эки бөлүкчө карама-каршы багыттагы кыймылда болуп, жакындаша баштады дейли: алар бири-бирине күчтүү тартылуу күч менен кагылышканда кандайдыр күч энергия бөлүнүп чыгат. Ушул бөлүнүп чыккан энергия эки бөлүкчөнүн өз ара байланышуудагы "өлчөмү" деп аталат. Бул энергия канчалык көп бөлүнүп чыкса эки бөлүкчөнүн ортосундагы байланыш ошончолук күчтүү болоору шексиз.

Байланыштар кандай типте болот?

Көпчүлүк молекулалардын түзүлүшүн эки типтеги байланыштардын жардамы менен түшүндүрүүгө болот. Мисалы, электростатикалык (иондук) жана коваленттик байланыштардын пайда болуу механизмдерин карап көрөлү.

Электростатикалык иондук байланыш. Карам-каршы заряддалган бөлүкчөлөрдүн ортосундагы тартылуу күчүнүн негизинде пайда болгон электростатикалык (иондук) байланыш үчүн иондордун ортосунда өз ара аракеттенүүнүн үч түрүнүн, ион-иондук, ион-диполдук, жана дипол-диполдук болушу зарыл.

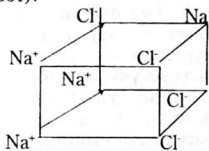
Ион - иондук өз ара аракеттенишүүсү. Натрий (оң электрдик) менен хлордун (терс электрдик) атомунун ортосундагы реакция электрондун бир атомдон экинчисине өтүшү менен жүрөт (натрий сырткы катмардагы жалгыз электронун хлорго берет).



Жогоруда натрий менен хлор атомунун ортосундагы реакция ар түрдүү варианттарда көрсөтүлдү. Натрий атому жалгыз электронун хлордун атомуна өткөрүп берип, оң заряддалган ионго, ал эми хлор терс ионго өз ара тартылышканда иондордун потенциалдык энергиясы абдан төмөндөйт. Демек, карама-каршы иондор системасы тартылышканда алардын потенциалдык күчүнүн төмөндөшү Na^+ менен Cl^- иондорунун байланышынын бекемдигине далил болот. Иондук кошулмаларга көбүнчө эрүү температурасы жогору болгон каттуу заттар кирет.

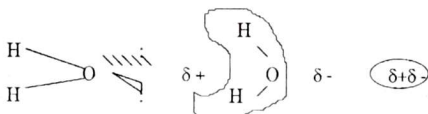
Мындай заттардын кристалдык решеткаларда иондор бекем тартипте белгилүү абалда болушат. Мисалы натрий хлоридинин кристалдык решеткасы төмөнкүчө абалда болот (1.1-сүрөт).

Кристалдык решеткада натрий менен хлордун иондорду бири - бирине кармакаршы иондор болушат. Сүрөттө көрсөб-байланыштырган түз сызыктар байланыш эмес, жөн гана түшүнүктүү болсун үчүн көрсөтүлгөн схемалар. Ал эми натрий хлордун иондору бири - бири менен тийишип турушу керек (бирок ал белгилүү тартипте). Натрий хлоридинин кристалдык решеткасы 1.1 - сүрөттө көрсөтүлгөн.



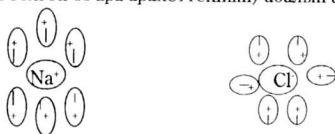
1.1-сүрөт

Ион-дипольдук өз ара аракеттенишүүсү. Суунун молекуласы полярдык касиетке ээ. Молекуланын кислород жагы электрондук булутчалардын көп үлүшүнө ээ, водород жагына караганда, себеби, водороддун атомуна караганда кислороддун терс электрдүүлүгү чоң. Молекулада электрондук булутчалардын мындай бирдей эмес бөлүштүрүлүшүн химиктер көбүнчө дельта (δ) тамгасы менен белгилешет. Мисалы: $\delta +$ же $\delta -$



1.2 - сүрөт. Суунун молекуласынын ион-диполдук абалы

Эгерде натрий жана хлордун иондорунун сольватациялык (суу менен болгон өз ара аракеттениши) абалын алсак төмөндөгүчө болор эле



1.3 - сүрөт. Натрий менен хлор - ионунун сольватациялык абалы

1.3-сүрөттө көрсөтүлгөндөй натрий хлоридин сууда эриткенде натрийдин оң ионуна суунун молекуласы кислород жагы, ал эми хлордун терс ионуна суунун оң - водород жагы аркылуу тартылышат (гидратацияланат) суунун молекуласында эки уюл эки водород жак оң (+), кислород жак терс (-) болгондуктан натрий хлоридинин суу менен жогоркудай өз ара аракетин иондук байланыштын ион-дипольдук өз ара аракеттенүүсү деп аташат. Жогоруда көрсөтүлгөн шартта иондор (Na⁺Cl⁻) эриткичтин (суунун) молекуласы менен ассоциацияланат

(сольваттанат). Иондук байланыштын ион-диполдук түрү абдан начар байланыш болгондуктан молекула көпкө жашап тура албайт.

Диполь - дипольдук өз ара аракеттенүүсү. Эгерде ион-дипольдук өз ара аракетенишүүгө катышкан ион башка полярдун молекуланы алмаштырган болсо, анда диполь-дипольдук өз ара аракетенишүүгө шарт түзүлгөн болоор эле. Мисалы, эриткич суунун молекуласын алсак диполь-дипольдук же водороддук байланыш пайда болот.

1.10. Коваленттик байланыш

Биз ушул кезге чейин карама-каршы заряддалган бөлүкчөлөрдүн тартылышы аркылуу пайда болуучу химиялык байланыштын жаратылышын карап көрдүк. Эгерде эки атомдун бири өзүнүн валенттик электрондорун химиялык байланышка берүүгө жөндөмдүү эмес болсо деле экөөнүн ортосунда байланыш пайда болоор беле? - деген суроонун туулушу да мүмкүн. Эгерде эки атомдун бири жогорку ионизациялык потенциалга ээ болсо, ал эми экинчи атом электронду өзүнө кошуп алуусу абдан төмөн болгон учурлар кездешет.

Жообу: Ооба, пайда болот.

Эки же андан көп атомдор жалпы жуп электрондордун эсебинен химиялык байланышты пайда кылышат. Эки атомдун ортосундагы байланыш жуп электрондун эсебинен пайда болот. Башкача айтканда, эки атомдун атомдук орбиталдарынын бири-бирин каптап калуусу максималдуу абалга жеткен кезде байланыш пайда болот. Мындай учурда биз коваленттик байланыш деп атайбыз. Мындай болгондо электрондук булутчалар эки атомго тең бирдей тиешелүү болот.

Алсак: $A : A$

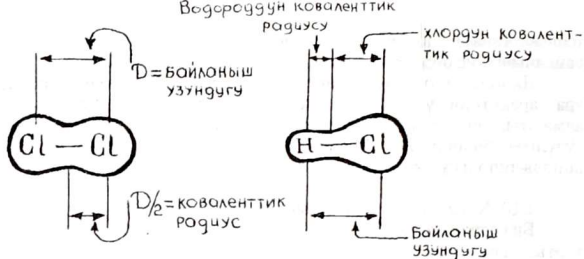
жуп
электрон эки атомго тең
бирдей санда таандык
(уюлсуз коваленттик
байланыш)

$B : A$

жуп
электрон эки атомго
бирдей эмес абалда
жайланышкан (уюлдуу
коваленттик байланыш)

Коваленттик байланыштын кээ бир касиеттери. Коваленттик байланыштын негизги касиеттерине байланыш узундугу, байланыштын полярдүүлүгү жана күчтөрү кирет.

Байланыш узундугу. Эки атомдун яросун байланыштырган аралыкты тең салмактуулуктагы байланыштын аралыгы деп карап, термелүүчү пружинага салыштырууга болот. Атомдор ортосундагы байланыш үзүлөөр алдында алардын ортосундагы аралык узара баштайт. Коваленттик байланыштын узундугун көбүнчө рентгеноструктуралык анализдин жардамы менен аныктоого болот. Симметриялуу молекуланын коваленттик байланышынын жарымы, мисалы: Cl-Cl элементтин коваленттик радиусу деп аталат (1.4-сүрөт). Атомдун коваленттик радиусу аныкталгандан соң, ал атомдун башка атом менен болгон байланыш узундугунун коваленттик радиус айырмасы аркылуу аныктоого болот.



1.4- сүрөт. Уюлсуз жана уюлдуу коваленттик байланыштагы радиустар

Байланыштын полярдүүлүгү. Эгерде эки окшош атомдор (Cl_2) коваленттик байланышкан болсо, анда электрондук булутчалар атомдордун ортосунда бирдей бөлүштүрүлгөн болот. Эгерде молекула ар түрдүү атомдордон турса анда коваленттик байланыштагы жуп электрон электрдик терс касиетке ээ болгон атомду көздөй жылышкан абалда болот. Жогоруда көрсөтүлгөндөй биринчи учурда молекула полярдуу эмес (уюлсуз коваленттик байланыш), ал эми кийинкисинде молекула полярдуу (уюлдуу коваленттик байланыш) болуп калды. Атомдордо электрондук булутчалардын көп болгон жерин δ^- (дельта минус) менен ал эми аз болгон жерин δ^+ (дельта плюс) менен белгилесек, анда полярдуу эмес жана полярдуу молекулалар төмөнкүчө болор эле.



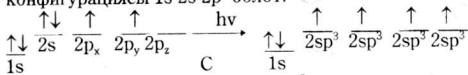
Байланыштын полярдуу же полярдуу эместигин сан жагынан аныктоо үчүн көбүнчө дипольдук моментти колдонушат (дипольдук момент заряддын (e) аралыгына (l) болгон көбөйтүндүсүн $e \cdot l = \mu$ аташат). 1.5-таблицада кээ бир коваленттик байланыштардын жана функционалдык топтордун дипольдук моментери берилген.

1.5-таблица

Байланыштардын жана функционалдык топтордун орточо дипольдук учурлары

Байланыштар	Дипольдук моментери	Байланыштар	Дипольдук моментери
H — Br	0,74	C — O	2,7
H — Cl	1,03	C — O — CH ₃	1,3
H — N	1,3	C — NH ₂	1,3
H — O	1,5	C — OH	1,5
H — S	0,7	C — CO ₂ H	1,7
C — Cl	1,9	C — COH	2,7
C — Br	1,8	C — NO ₂	4,0
C — N	1,0	C — CN	4,2
C — O	1,2		

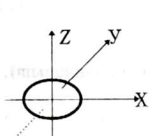
Гибриддизация. Углерод атомунун негизги абалында электрондук конфигурациясы $1s^2 2s^2 2p^2$ болот.



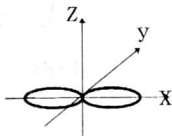
негизги абал углерод sp^3 - дүүлүккөн абалы

Эгерде метандын түзүлүшүн карай турган болсок анда ал төмөнкүчө болор эле. Углероддун негизги абалында, $2P_x$ жана $2P_y$ орбиталында эки жалгыз электрон бар, ошол үчүн биз окуучуларга углеродду негизги валенттүүлүк абалында деп айтып, аны эки валенттүүлүгүн көрсөтүү максатка төп келет.

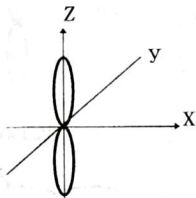
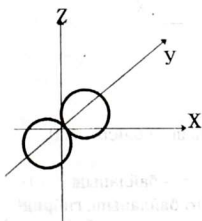
Мисалы, көмүрдүн чала окиси CO. Бирок, химиялык реакция кезинде p_z -орбиталындагы бир электрон үчүн “ваканттык” бош орун болгондуктан (ал үчүн күч жетиштүү) $2s$ орбиталынан бир электрон $2p$ орбиталына оңой эле өтүп кетет да, жогоруда көрсөтүлгөн абалга, sp^3 дүүлүккөн абалына өтөт. Бул жерде төрт орбиталда төрт электрон болгондуктан углерод төрт валенттүүлүккө ээ болгондугун мисалдар менен түшүндүрүү керек. Андан кийин электрондордун ортосундагы өз ара химиялык байланыштын пайда болорун карап көрөлү. Электрондук булутчалардын формалары 1.5- жана 1.6- сүрөттө S жана P электрондук булутчалардын мейкиндикте жайланышы көрсөтүлгөн.



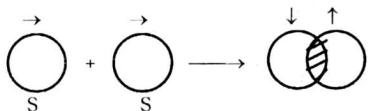
S-электрон



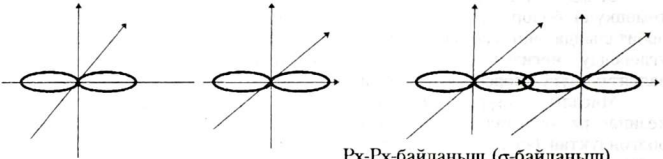
P-электрон



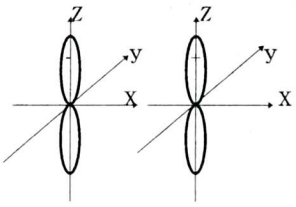
1.5-сүрөт.



S-S- Байланыш /δ - байланыш/

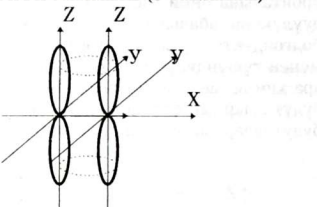


Px-Px-байланыш (σ-байланыш)

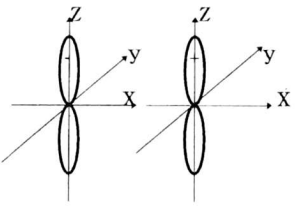


P_z

P_z

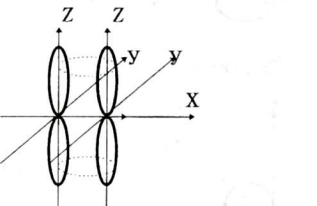


Pz-Pz-байланыш (π-байланыш).

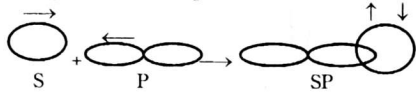


P_z

P_z



Pz-Pz-байланыш (π-байланыш).



S

P

SP

Sp – байланыш
(σ-байланыш, гибри-
дешкен байланыш)

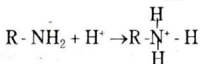
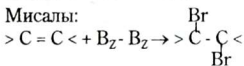
1.6-сүрөт.

1.11. Органикалык реакциялардын классификациясы жана механизмдери

Органикалык химияда реакциялар негизинен багыттары боюнча төмөндөгүчө бөлүнүшөт:

1. Кошулуу реакциясы (символу А)

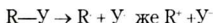
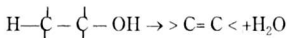
Мисалы:



2. Орун алмашуу реакциясы (символу S). Мисалы:

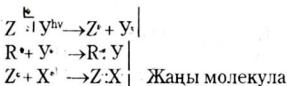
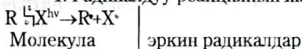


3. Ажыроо реакциясы (символу E). Мисалы

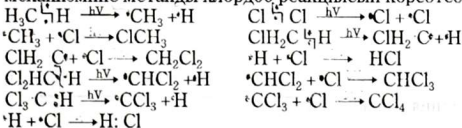


Реакциянын үч түрүндө тең кайра топтоштуруу же изомерия кубулушунун болушу ыктымал. Ошондой эле органикалык реакциялар байланыштардын мүнөзүнүн өзгөрүшү боюнча да бөлүнүшү мүмкүн.

1. Радикалдуу реакциянын жалпы механизми мындайча туюнтулат:

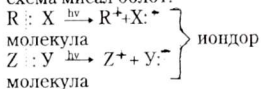


Бул реакция кезинде коваленттик абалда турган жупташкан электрондорду ар бир атом же атомдор группасы өзүнүн электронун алып кетет. Демек, анда эркин радикалдар пайда болот. Молекулалардын мындай формада ажыралуу процессин гомолотикалык ажыроо деп аташат. Реакциянын мына ушундай формада жүрүшү үчүн энергия, полярдик эмес чөйрө талап кылынат. Ошондой эле молекулалардын газ абалындагы (заводдук масштабда) реакцияларга мүнөздүү болот. Мисалы, орун алмашуу реакциясынын радикалдуу механизминде метанды хлордоо реакциясын көрсөтсөк болот.

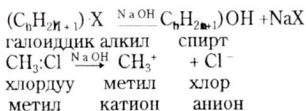


Бул орун алмашуу реакциясынын символикасын S_R менен белгилешет. Эгерде реакциялык чөйрө полярдуу абалда болсо, мисалы, кислоталуу щелочтуу же спирттік эритме, анда орун алмашуу реакциясынын механизми иондуу мүнөздө жүрүшү мүмкүн.

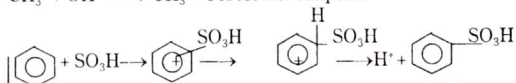
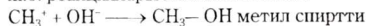
Андыктан молекуладагы коваленттик жуп электрондор бир атомго же атомдор группасына таандык болуп ажырашат. Буга төмөнкү схема мисал болот.



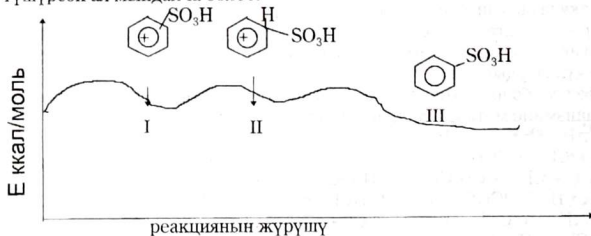
Молекулалардын химиялык реакция кезинде мындай формада ажыралышы гетеролитикалык ажыроо механизми деп аталат. Натыйжада анион анион менен орун алмашып, жаңы молекуланы пайда кылат (символикасы S_N) ал эми катион катион менен орун алмашып, жаңы молекула пайда болот (символикасы S_E) Схема боюнча:



Мындай реакцияларга галогендик кошулмалардан спирттердин алынышын (S_N), жыпар жыттуу углеводороддун сульфирлөө, нитрлөө ж.б. реакциялары мисал боло алат.



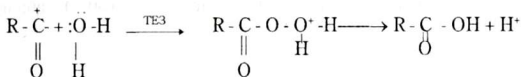
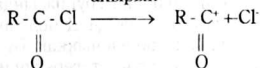
Реакциянын жүрүшүн энергетикалык абал боюнча графигин түшүрсөк ал мындайча болот:



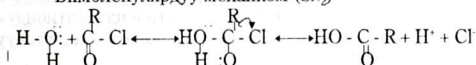
Химиялык реакциялардын ындамдыгын аныктоочу ага катышкан молекулалардын санына жараша, мономолекулярдуу, бимолекулярдуу жана полималекулярдуу болуп да класификацияланат. Мисалы, электрофильдик кошулуу, моно же бималекулярдуу орун алмашуу, моно же бималекулярдуу ажыроо реакциялары (алардын символикасы A_E , SN_1 , SN_2 , SE_1 , SE_2). Жогоруда көрсөтүлгөн орун алмашуу реакциясынын механизминде кислоталардын хлорангидриддеринин суудагы гидролизин алсак, аны мындайча мүнөздөсө болот.

1. Мономалекулярдуу механизм (SN_1)

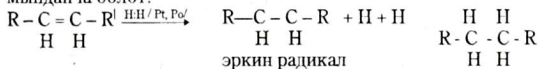
акырын



Бималекулярдуу механизм (SN_2)



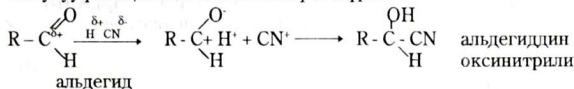
Кошулуу реакциясы. Кошулуу реакциясына чексиз каныкпаган углеводороддор жана карбонилдик кошулмалар (альдегиддер жана кетондор) катышышат. Кошулуу реакциясы кезинде п-байланышы ажырап, ага эки атом же атомдор группасы кошулуунун натыйжасында эки σ байланышы (сигма) пайда болот. Бул реакциянын механизми шартка жараша радикалдуу (SR) же иондуу (SN, SE) механизмде жүрүшү мүмкүн. Чексиз каныкпаган углеводороддордун водородду кошуп алуу (гидрлөө) реакциясынын жалпы схемасын да көрсөтө кетели. Ал мындайча болот.



эркин радикал

каныккан углеводород

Эгерде реакция иондук - нуклеофильдик же электрофильдик кошулуу реакциясы болсо төмөнкүчө жүрөт.



альдегид



кетон

ОН кетондун оксинитрили

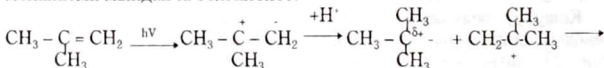
Бул жерде электрофильдик реагент водороддун протону H^+ карбонил анионуна, ал эми нулеофильдик реагент циан аниону CN^- углеродко, (карбокатионго) барып кошулат. Мындай болушунун себеби альдегиддин да кетондун да молекуласында карбонил кошулмасы (группасы $>C=O$) болушу менен түшүндүрүлөт. Анткени физикалык усул менен карбонил группасынын дишолдук учурун эсептеген кезде ал мындайча болот.

$$\mu_c - 0 = 1,2 \text{ Д}; \mu_c = 0 = 2,7 \text{ Д} \quad (\text{Дебай}) \text{ Д} = 10^{18} \text{ эл. ст. бирд.}$$

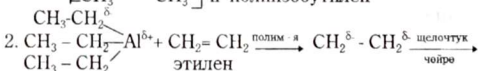
Бул жерде $C - O$ стандарттык деп аталган дипольдук момент жогоруда көрсөтүлгөндөй 1,2 Д барабар. Ал эми карбонил группасында теория боюнча ушунун эки эселенген, башкача айтканда 2,4 Д болушу керек эле. Анын ордуна, жогоруда көрсөтүлгөндөй 2,7 болуп чыккан. Бул деген карбонил группасындагы кислотад атомунун тегерегинде электрондук булутчалардын үлүшү. "Стандарттык" ($C-O$) абалга караганда өзгөчө көп дегенди түшүндүрөт.



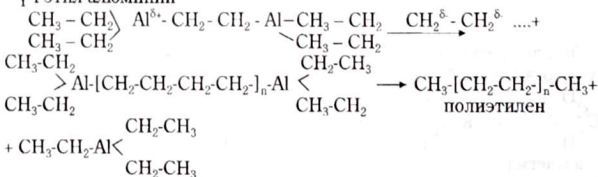
Кошулуу реакциясына полимеризация реакциясынын иондук механизмин көрсөтсөк болот. Атап айтканда изобутиленди катиондук полимеризацияланышы менен этилендин аниондук полимеризациялануу механизми мындайча белгилепет:



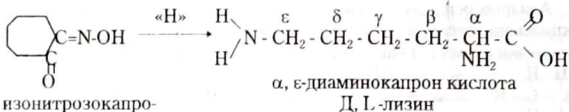
/водороддун протону H^+ кислоталык чөйрө пайда кылат/



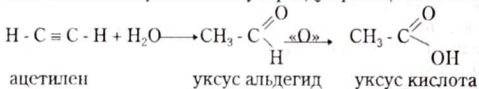
үч этил алюминий



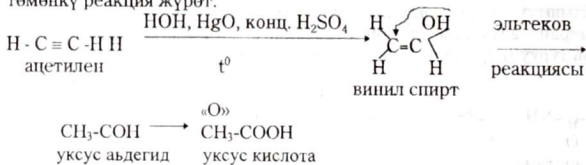
Бул жерде үч этилалюминий полимеризация реакциясына катализатор катарында катышып, полиэтилендин продуктысы пайда болоору менен өзү эркин түрдө бөлүнүп калат.



Демек, бул реакция, Бекман тарабынан ачылгандыктан Бекмандын кайра топтоштуруу реакциясы деп аталат, же дагы бир мисал, орто мектептин материалынан Кучеровдун реакциясын алып көрөлү:



Чындыгында бул реакция ушунчалык эле жөнөкөй эмес. Бул реакциянын механизми биринчи жолу 1896-жылы орус химиги Эльтеков тарабынан изилденгендиктен, реакциянын жүрүшүндө сөссүз Эльтековдун кайра топтоштуруу (перегруппировкасы) сакталаарын карап көрөлү. Ацетилен менен суунун буусун ичинде сымаптын оксиди (II) жана концентрацияланган күкүрт кислотасы аркылуу өткөргөн кезде төмөнкү реакция жүрөт.



2. ЧЕКТҮҮ УГЛЕВОДОРОДДОР. ПАРАФИНДЕР

Чектүү каныккан углеводороддор деп молекулаларда углероддун төрт валенттик бирдиктери чегине чейин водороддун атомдору менен байланышкан кошулмаларды аташат. Башкача айтканда, углеводороддун атомдору бири-бири менен байланышкандан кийин калган валенттик колдору аягына чейин водороддун атомдору менен байланышкан кошулмалар болушат. Кээде каныккан углеводороддорду парафиндер деп аташат. Парафин деген сөз латын тилинен бизче котормосу төмөнкүчө “parum-аз, affinitas жөндөмдүүлүгү. Демек, парафин дегенибиз мааниси боюнча караганыбызда реакцияга жөндөмдүүлүгү аз дегенди билдирет экен. Чындыгында деле ушундай экендигин, ар кандай химиялык реакцияларга кыйындык менен катышарын кийинчерээк көрөбүз. К. Маркстын, Ф. Энгельстин досу Карл Шорломмер (1834-1892) эң жөнөкөй метандан баштап, ошол кездеги белгилүү болгон бир топ

углеводороддорду синтездеп алган. Бардык углеводороддор метандан тартып, анын алдыңкы катарлары бири-биринен CH_2 - метилен группасы менен айырмаланат. Бул группа гомологиялык айырмалуулук делип, ал эми углеводороддук катарлар гомологиялык катарлар деп аталат. Каныккан углеводороддор төмөнкүдөй жалпы молекулалык формулага ээ болушат.



Каныккан углеводороддун аттарын атоо үчүн бир нече номенклатуралар колдонулат. Мисалы аларга: тарыхый, рационалдык, жеңевалык, Льеждик жана ЮПАК номенклатуралары. Төмөнкү таблицада каныккан углеводороддор үч номенклатура боюнча аталышы көрсөтүлөт.

2.1-таблица

Чектүү углеводороддордун изомериясы, номенклатурасы.

Формуласы	Номенклатурасы		
	Тарыхый	Рационалдык	ЮПАК
CH_4	метан	метан	метан
$\text{CH}_3 - \text{CH}_3$	этан	метил-метан	этан
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	пропан	диметил-метан	пропан
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	н-бутан	метил-этил-метан	бутан
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	изобутан	үч-метил-метан	2-метил-пропан
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	н-пентан	метил-пропил метан	пентан
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	изопентан	диметил-этил-метан	2-метил-бутан
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	неопентан тетраметил-метан	тетраметил-метан	2,2-диметил-пропан

Таблица 2.1 көрсөтүлгөндөй каныккан углеводородду тарыхый номенклатура боюнча атоодо аттары өзгөрүүсүз кала берет, ал эми рационалдык номенклатура боюнча атаганда молекуладагы углероддун бир атомун метан деп кабыл алышат да, ал эми молекуланын калган бөлүгүн метандын молекуласындагы водороддун атомдору менен орун алмашкан радикалдар деп көрсөтүлөт.

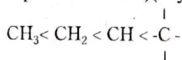
$\text{CH}_3 - \text{CH}_3$ - метил метан.

$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ - диметил метан

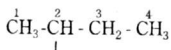
$\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CH}_3$ - үч метил метан

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ - тетраметил-метан

Бул жерде радикалдын аты биринчи кезекте аталат да ага-метан деген сөздү кошуп жазышат. Ал эми молекуладан метанды бөлүп алууда төмөнкү схеманы колдонуу керек.

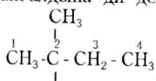


Системалык же ЮРАК номенклатурасы боюнча каныккан углеводороддун атын атоодо эгерде молекула түз чынжырдан турса тарыхый номенклатурадагыдай эле жол менен атала берет, эгерде молекула бутакталган чынжырдан турса анда молекуладан эң мурда узун чынжырды табышат да номер коюну жүргүзүшөт, ал эми номер коюну болсо түз чынжырдын бутакталган жагына жакын тарабынан жүргүзүшөт.



CH_3 2-метил-бутан

Бул углеводороддун атын атоодо эң мурда бутакталган жердеги цифраны жазышат да тире коюлуп, радикалдын атын беришет, андан кийин акыркы углероддогу цифрага жараша углеводороддун атын беришет. Демек, жогорудагы мисалдагы углеводороддун аты 2-метил бутан болот экен. Ал эми бутактануу молекулаларда бир эле углероддун атомунун бардык тарабынан болсо, анда молекулада эң узун түз чынжырды тапкандан кийин мурдагы эле эреже боюнча номер коюну жүргүзүшөт. Андан кийин, эгерде углероддун бир эле атомунда эки радикал жайланышкан болсо андагы цифраны эки жолу жазып, үтүр менен ажыратышат да тире коюп радикалдын атын атоодо, радикалдын атынын алдына “ди”-деген сөздү кошуп жазышат.



CH_3

Бул углеводороддун аты 2,2-диметил-бутан болот. Системалык номенклатуранын рационалдыкка караганда бул жердеги артыкчылыгы, молекула канчалык узун, көп бутактуу татаал түзүлүштө болбосун анын атын атоо абдан жеңил болот. Ал эми молекулада углероддун саны C_8H_{18} болгондо анын бардык изомерин рационалдык номенклатура боюнча атоодо мүмкүнчүлүк болбой калат. Ошондуктан 1892-жылы Женевада болуп өткөн химиктердин жана врачтардын эл аралык конгрессинде атайын номенклатура кабыл алынып, ал номенклатура Женевалык же систематикалык номенклатура деп аталып калды. Углеводороддун молекулалык салмагы арткан сайын изомерлеринин саны артып барат. Изомерия кубулушу деп составы, молекулалык салмагы бирдей, түзүлүшү ар кандай ошого жараша, физикалык жана химиялык

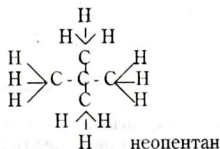
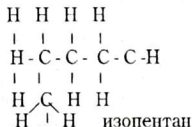
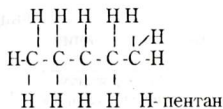
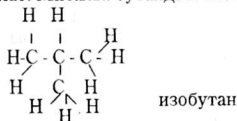
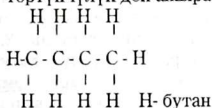
касиеттери да ар түрдүүчө болгон кубулушту изомерия деп аташат. Структуралык изомерлердин саны молекуладагы углероддун скелетине жараша таблицада көрсөтлүгүндөй абдан тез өсүп барат.

2.2-таблица

Каныккан углеводороддогу изомерлердин санынын өсүшү

Формуласы	аты	изом. саны	формуласы	аты	изом. саны
CH_4	метан	1	$C_{11}H_{24}$	ундекан	159
C_2H_6	этан	1	$C_{12}H_{26}$	додекан	355
C_3H_8	пропан	1	$C_{13}H_{28}$	тридекан	802
C_4H_{10}	бутан	2	$C_{14}H_{30}$	тетрадекан	1858
C_5H_{12}	пентан	3	$C_{15}H_{32}$	пентадекан	4347
C_6H_{14}	гексан	5	$C_{20}H_{42}$	сикозан	366319
C_7H_{16}	гептан	9	$C_{25}H_{52}$	пентакозан	36797588
C_8H_{18}	октан	18	$C_{30}H_{62}$	триаконтан	411184676249117
C_9H_{20}	нонан	35	$C_{40}H_{82}$	тетраконтан	
$C_{10}H_{22}$	декан	75			

Изомерге углерод атому канча водород атому менен байланышканына жараша биринчилик, экинчилик, үчүнчүлүк жана төртүнчүлүк деп ажыратылат. Мисалы: бутандын изомерин алсак:



Бул жерде CH_3 - метил радикалындагы углерод атому биринчилик
 $-CH_2-$ - метилен группасындагы -экинчилик
 $\rightarrow CH$ - метин группасындагы -үчүнчүлүк

$\begin{array}{c} | \\ -C \end{array}$ - углероддун төртүнчүлүк абалы (неопентандын молекуласындагы борбордук углерод атому).

Капыккан углеводороддордун жаратылышта кездешүүсү. Парафиндик углеводороддор углеводороддордун бапка түрлөрү менен бирдикте (циклоалкандар жана жыпар жыттуу углеводороддор) нефтинин составына кирет. Нефтинин составында углеводороддордун C_1 - C_{40} чейинки түрлөрү кездешет. Булардан метан, этан пропан жаратылыш газдарынын составын түзүшөт (жаратылыш газынын 98 проценти негизинен метандан турат). Бул газ абалындагы углеводороддор нефтиде эриген абалында болушат. Метан газы көлчүк саздардан бөлүнүп чыккандыктан кээде саз газы деп аташат. Ошондой эле таш көмүр кендерин өндүрүп алууда метан газы бөлүнүп чыгат, ошого карата метанды кээде шахты газы деп аташат. Советтер Союзунда ири газ запасы жайланышкан жерлерге Ставраполь Крайы, Бухарада, Саратовдо жана Сибирде (БАМ) Байкал-Амур магистралы кирет. Нефтиден пайда болгон озокерит жана церезиндер негизинен жогорку углеводороддор болушат. Бул углеводороддордун түрлөрү Батыш Украинада (Борислав шаары) жана Бакуда кездешет. Нефтини жогорку температурада бууланткан кезде алынган продуктанын составына аздыр көптүр каныккан углеводороддор кирет. Аларга кайноо температурасы $40 - 75^{\circ}\text{C}$ петролей эфири, бензин (к темп $70 - 120^{\circ}\text{C}$), керосин ($150 - 300^{\circ}$), кара майы, майлоочу майлар, вазелин жана парафин. Түндүк Кавказдан грозный нефтиси жана мангышлак нефтиси парафиндерге бай келет. Шериктеш өлкөлөрдө өндүрүлүп чыгарылган нефтинин составы 2.3 таблицада көрсөтүлөт. Жогорку температурада эрүүчү катуу парафиндер озокериттердин составында кездешет. Ал эми озокериттердин тазаланган түрү церезин деп аталып, анын составында $C_{20} - C_{40}$ чейин углерод атомдору болот.

2.3- таблица

Шериктеш өлкөлөрдөгү өндүрүлүп чыгарылган нефтинин углеводороддук составы

Нефтини өндүрүүчү жерлер	Алкаңдар (% менен)	Циклоалкандар (% менен)	Жыпар жыттуу углеводороддор (% менен)
Сурахан (Баку) нефт	30,2	61,2	8,6
Түнд. Кавказ (озек)	61,2	23,9	4,8
Сибирь нефтиси	52,0	36,0	12,0
Ромашкин (Татария) нефтиси	55,7	25,5	18,8

Таблицада көрсөтүлгөндөй Баку нефтисинин составы циклоалкандарга, Түндүк Кавказ Сибирь жана Татария нефтилери алкандарга бай келет. Эл чарбасында метан менен катар нефтиден алынган углеводороддор адам баласы үчүн керектелүүчү ар кандай заттарды синтездеп алууда химия өнөр жайы үчүн негизги органикалык сырьё болуп эсептелет. Бул углеводороддордун көпчүлүк бөлүгү автотранспорт жана самолеттор үчүн күйүүчү май (бензин) катары колдонулат.

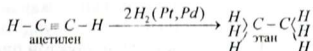
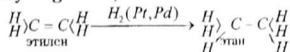
Каныккан углеводороддорду алуунун синтездик жолдору. Каныккан углеводороддорду алуунун көп сандаган жолдорун ыңгайлаштыруу максатында үч топко бөлүнөт.

1. Баштапкы сырьё менен реакциядан чыккан углеводороддун молекуласындагы углероддун атомунун бирдейлиги жөнүндө.

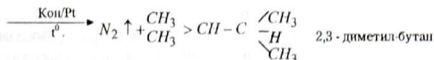
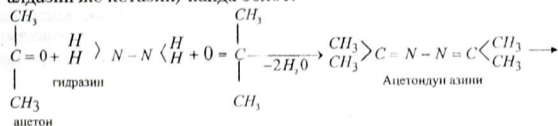
2. Баштапкы сырьёдогу углероддун атомуна карганда реакциядан чыккан углеводороддун молекуласындагы углерод атомунун көпчүлүгү жөнүндө.

3. Баштапкы сырьёдогу углерод атомуна краганда алынган заттагы углероддун атомунун азайышы менен жүргөн реакция же молекулалардын ажыралышы менен жүргөн реакциялар деп аталат.

Молекулада углероддун атомдорунун санынын өзгөрүшү менен жүргөн реакциялар. Каныккан углеводороддор чексиз каныкпаган углеводороддорго катализаторлордун (платина, палладий) жардамы менен водородду таасир этүүдөн пайда болот. Бул реакция гидрлоо реакциясы деп аталат. (латын тилинен которгондо водород - Hydrogenium)



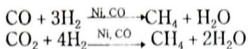
Эгерде гидразин эки молекула кетон менен (реакцияга кирсе азиндер алдазин же кетазин) пайда болот.



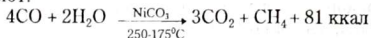
Жогорку температурада (1200°C) углерод менен водороддун кошулуусунда метан пайда болот (Боне жана Иердан методу)



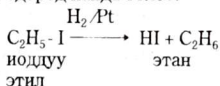
Никель жа кобальт катализаторлорунун жардамында көмүрдүн окисине же чала окисине водородду таасир эткенде метан пайда болот. (Сабатье жана Сандерандын усулу).



4. Метанды өнөр жайларда төмөнкү реакциянын жардамы менен алса да болот.



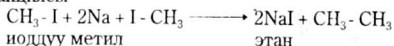
5. Моногалогиддик алкилдерге катализаторлордун (платина жана палладий) жардамы менен водородду таасир эткенде чектүү углеводород пайда болот.



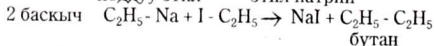
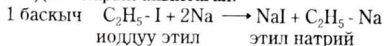
Кийинки жындарда катализатор катарында никель же ренийдин никели көп колдонула баштады. Бул катализатордун активдүүлүгү 100°C жогору.

II. Молекулада углерод атомунун өсүшү менен жүргөн реакция.

6. Моногалогиддик алкилдердин натрий металлы менен болгон (Вюрцтун) реакциясы

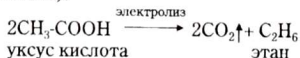


Вюрцтун реакциясы, айрыкча иодалкилдеринин ортосунда жакшы жүрөт. Галогиддик алкилдер менен натрий металлынын ортосундагы реакцияны 1870 - жылы Француз химиги А. Вюрц ачкан. Ошондуктан бул реакция Вюрцтун реакциясы деп аталат. 1907 - жылы бул реакциянын механизмин изилдеп орус химиги П.П Шоригин анын баскычтуу жүрөрүн аныктаган. Биринчи баскычта металлорганикалык кошулма пайда болорун, экинчисинде пайда болгон металлорганикалык кошулма моногалогиддик алкил менен реакцияга кирип канныккан углеводородду пайда кыларын аныктаган.



Вюрцтун методу молекулалык массасы жогору болгон углеводороддорду алууда колдонулат, ал эми төмөнкү массалуу углеводороддорду бул жол менен алуу анчалык ыңгайлуу эмес, себеби заттын чыгуу проценти төмөн.

7. Бир негиздүү карбон кислоталардын туздарын электролиз-деген кезде аноддо кислота калдыгы заряддалып эң мурда анион андан кийин радикал ажырап, чектүү углеводородду пайда кылат (Кольбенин усулу боюнча).



сапаттык өзгөрүүлөрү жөнүндөгү илим деп атоого болот». Углерод атомдорунун ийри тизмеги ар кандай абалда болушу мүмкүн. Бул атомдор молекулада жөнөкөй байланыштын жанында эркин айланып жүрө алышат. Ал эми узун бутакталган чынжырларда айлануу (поворотная) изомериялардын болушу мүмкүн. Чектүү углеводороддордун инфракызыл (ИК) нурларын жутуудагы спектрлери төмөнкү областтарда байкалат: С-Н байланышынын валенттүү термелүүсү 2800-3000 см⁻¹ (деформациялык термелүү 1380 - 1470 см⁻¹). Ал эми С-С байланышынын термелүү спектри өтө эле начар болгондуктан аны аныктоо кыйындыкка турат.

2.3-таблица

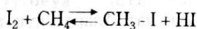
Чектүү углеводороддордун физикалык касиеттери

Аты	Формуласы	Эрүү темп. °С	Кайноо темп. °С	Тыгыздыгы D ₄ ²⁰	Сынуу көр сөткүч П _n ²⁰
Метан	CH ₄	-182,5	0,466,6	0,416	--
Этан	C ₂ H ₆	-182,5	-88,6	0,546	--
Пропан	C ₃ H ₈	-187,6	-42,1	0,508	1,3378
Бутан	C ₄ H ₁₀	-138,3	-0,5	0,584	1,3326
Пентан	C ₅ H ₁₂	-129,8	+36,07	0,626	1,3575
Изопентан	CH ₃ -CH(CH ₃)CH ₂ -CH ₃	-159,9	+27,9	0,620	1,3537
Неопентан	CH ₃ -C(CH ₃) ₃	-16,6	+9,5	0,613	1,3513
Н-гексан	C ₆ H ₁₄	-95,3	+68,7	0,660	1,3749
Изогексан	(CH ₃) ₂ CH-CH ₂ -CH ₃	-99,7	+49,7	0,649	1,8776
Н-гептан	C ₇ H ₁₆	-90,6	+98,5	0,684	1,3838
Н-октан	C ₈ H ₁₈	-56,8	125,7	0,703	1,3974
Изоктан	(CH ₃) ₂ CH-CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	-107,4	99,2	0,692	1,3915
(2,2,4-триметил пентан)	(CH ₃) ₃ C-CH ₂ -CH(CH ₃) ₂	-107,4	99,2	0,692	1,3974
Н-нонан	C ₉ H ₂₀	-53,6	150,8	0,718	1,4056
Н-декан	C ₁₀ H ₂₂	-29,7	174,0	0,730	1,4120

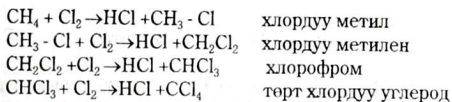
Алкандардын химиялык касиеттери. Химиялык касиеттери боюнча каныккан углеводороддор реакцияга активдүүлүгү начардыгы менен мүнөздөлөт, парафин-деген жалпы аттын маанисинин өзү эле буга далил. Парафин-бул гректин сөзү, parum-аз, affinitas-(активдүүлүгү). Демек, сөздүн мааниси парафиндердин же алкандардын химиялык реакцияда активдүүлүгү начар деп түшүнсөк туура болот. Каныккан углеводороддор үчүн мүнөздүү реакция орун алмашуу реакциясы. Аны эң мурда С-С- же С-Н- байланыштары үзүлүп, эркин радикалдар пайда болот. Чынжырдагы С-С σ- байланышынын-үзүлүшү үчүн С-Н σ-байланышына караганда аз энергия жумшалат. С-С σ- байланышын үзүш үчүн 9,8ккал/моль энергия керектенилет. Бул байланыштардын гетеролиттик ажыралышы карбокатиондук жана карбоиондордун пайда болушу үчүн чоң күч талап кылынат. Демек, орун алмашуу реакциясынын механизмин иондуу абалда жүргүзүү үчүн башка шарт полярдуу эриткич кычкыл же шелочтуу чөйрө

жана активдүү катализаторлор керек. Ал эми σ -байланыштардын гомолитикалык ажыроого дуушар болуп эркин радикалдарды пайда кылышы үчүн полярдүү эмес эриткич чөйрөдө температура (термолиз) жана жарык кээде ультра жарык нурун таасир этишет. Фотолиз талап кылынат. Каныккан углеводороддор радикалдуу механизмге галогендөө, жана сульфирлөө реакциясына катышат.

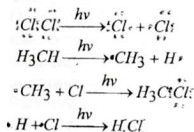
Галогендөө реакциясы. S_R -реакциясынын механизми углеводороддордун молекуласынан водород атомунун галогендер менен орун алмашуу реакциясы каныккан углеводороддордун мүнөздүү реакцияларынын бири болуп саналат. Орун алмашуу реакциясына чектүү углеводороддор галогендердин баарысы менен кирет. Ал эми газ абалындагы фтор менен болгон реакция жарылуу менен жүрөт. Иод менен орун алмашуу реакция кыйынчылык менен жүрөт, себеби HI иоддуу алкилди кайрадан калыбына келтирип жиберет.



Чектүү углеводороддордо водороддун атомунун хлордун атомдору менен орун алмашуу процесси хлордоо реакциясы деп аталат. Метанга хлорду таасир эткенде метандын хлордоштурулуп өндүрүлгөн аралашмасы пайда болот.

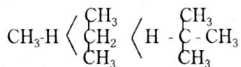


Бул реакциянын механизми радикалдуу болгондуктан (S_R) төмөнкүчө көрсөтүлөт:



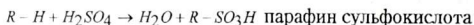
Хлордун молекуласы квант энергиясын жутуп атомдорго метан болсо эркин радикалга, метилге ажырайт. Хлордун атомдорунун сырткы катмарында 6- (үч жуп) жана жупташпаган бир электрон болгондуктан ал метил радикалындагы жалгыз электрон менен жупташат. Метандын молекуласындагы водороддун төрт хлордун да төрт атому менен жогору схема боюнча орун алмашышат. Бул реакциянын механизмин изилдеп көрүп В.В. Марковников бирден кийинки водороддун атомдорунун орун

алмашуу реакциялары жеңил жүрөөрү белгиленген. Эркин радикалдардын туруктуулугу (жашоо убактысы) жана орун алмашуу реакциясына активдүүлүгү менен айырмаланышат. Анын атомуна караганда:

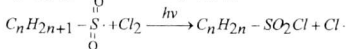
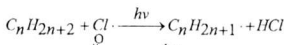
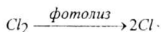


Углеводороддордун ар кандай хлор бирикмелерин синтездеп алууда көптөгөн өнөр жайлык жаңы усулдары табылды. Углеводороддордо хлордоо реакциясы жылуулуктун таасири астында жүрсө моно же полихлор бирикмелери, ал эми фото химиялык хлордоо реакциясы кезинде үчүнчүлүк углерод атомундагы водород атому орун алмашат. Хлордоо реакциясынын ылдамдыгын күчөтүүчү катализаторлор катарында көптөгөн заттар колдонулат. Аларга: күкүрт, иод, жез хлориди, сурьма, калай, алюминий жана башка металлдар кирет.

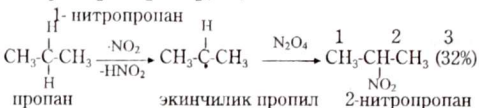
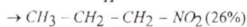
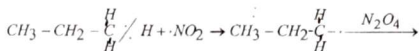
Сульфохлордоо. Кадимки температурада күкүрт кислотасы чектүү углеводороддорго таасир этпейт. Ал эми жылытууда кычкылдандыргыч катарында таасир этет. Бирок, концентрациясы жогору болгон күкүрт кислотасы, жогорку парафиндер менен сульфокислоталарды пайда кылат.



Эгерде чектүү углеводороддорду кыска толкундуу жарык нуру (ультрафиолетовый) менен нурландырганда күкүрттүү ангидрид жана хлор менен орун алмашуу реакциясы жүрүп, натыйжада сульфохлор заты пайда болот. Бул сульфохлордоо реакциясы деп аталат. Реакция SR механизмде жүрөт.



Алкандарды сульфохлордоо реакциясы биринчи жолу 1939 -1940 - жылдары Германияда самындын ордуна колдонулуучу заттарды алууда жүргүзүлгөн. Когазин деп аталган дизелдик майларды сульфохлордогон кезде пайда болгон затты «мерзолдор» деп атаган. Ал эми мерзолго жегичтерди таасир эткенде мерзоляттар пайда болот. Мерзоляттардын соода же силикаттар менен болгон аралашмасын синтетикалык жуугуч порошок (СМС) катары пайдаланышат.

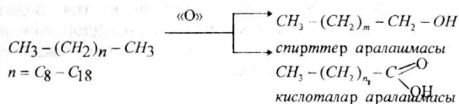


Нитрлөө реакциясы суюк жана буу (газ) абалында жүргүзүлөт. Суюк абалында нитрлөө реакциясы бардык углеводороддордо жүрөт. Бирок, продуктанын чыгуу саны абдан төмөн болот. Ал эми үчүнчүлүк углерод атомуна орун алмашкан нитро группанын саны көп болот. Башкача айтканда түз чынжырга караганда бутактуу чынжырлуу углеводороддор жакшы нитрленет. Суюк абалында нитрлөө реакциясынын жыйынтыгы болуп, полинитро кошулмалардын жана окистенүү процессиндеги продуктылардын пайда болушу эсептелет.

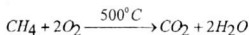
Өнөр жайларда 250-500⁰С азот кислотасынын буусу менен углеводороддорду нитрлөө реакциясы колдонулуп, буу (газ) абалында нитрлөө реакциясы деп аталып калды. Бул жол менен нитрлөө реакциясын жүргүзүүдө ылайыктуу температураны алуу углеводороддордук чынжырдын түзүлүшүнө жараша болот. Албетте чынжыр узун жана түз болсо, температура да жогору ал эми чынжыр кыска жана бутактуу болсо температура төмөн болот. Бул жерде полинитро кошулмалар пайда болбойт. Бул абалында нитрлөө жолу менен 40 пайызга жакын азот кислотасы сарпталат. Калганы окистендиргич катарында иштетилет. Ошондуктан реакциянын жыйынтыгы - негизги нитрокошулмалардан башка да ар кандай кислоталар пайда болот. Андан башка да чексиз каныкпаган углеводороддор пайда болот. Кээде, нитрлөөчү агент азот кислотасынын ордуна азот оксиддери (П.П. Шорыгин, А.В. Топчиев, А.И.Титов усулдары боюнча) колдонулат. Нитрокошулмалар кислоталарды, аминдерди алууда баштапкы сырьё болуп эсептелет, ошондой эле ар кандай жарылгыч заттарды алууда жана ракеталык күйүүчү зат катарында да колдонулат.

Окистенүү. Кадимки температурада күчтүү окистендиргичтер KMnO_4 , $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_7$ коюлтулган HNO_3 каныккан углеводороддорго таасир этишпейт. Бутакталган түзүлүштөгү үчүнчүлүк углерод атомундагы водород гана окистенүүгө дуушар болот. Ал эми катализаторлордун таасиринде чектүү углеводороддор окистенип ар түрдүү кислоталарды пайда кылат. Буга спирттерди, альдегиддерди жана карбон кислоталарын кошсо болот. Химиялык өнөр жайларда составы $\text{C}_8\text{-C}_{18}$ углерод атому бар углеводороддорду каталитикалык окистендирүү

реакциялары чоң мааниге ээ. Натыйжада спирттер жана кислоталар пайда болот. Алынган ошол спирттер кислоталарды алууда пластификаторлор, ал эми кислоталар болсо синтетикалык жуучу заттарды даярдоодо колдонулат.

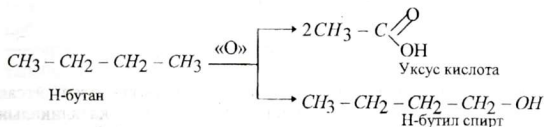


Жогорку температурада окистенүүнүн жыйынтыгы болуп, көмүрдүн оксиди (CO₂) жана суу буусу болот.

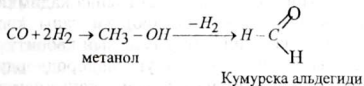


метан

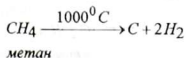
Окистенүү процесси жоғрку температурада углерод (С - С) байланышынын үзүлүшү менен жүрсө, жыйынтыгы кислоталарды пайда кылат, ал эми С-С байланышы баштапкы углеводороддор сакталуу менен окистенсе акыркы продуктасы спирттер болот (Башкирцевдин методу)



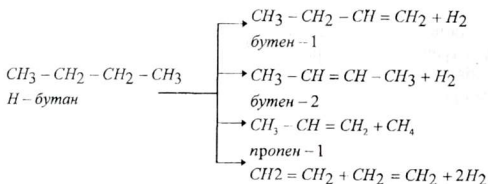
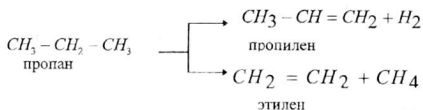
Өндүрүштө метанды конверсиялык окистендирүү жолу менен суу газын андан ары метил спиртине жана андан кумурска альдегидин алышат.



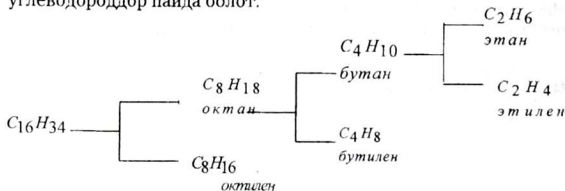
Ажыроо реакциясы. Крекинг, пиролиз. Чектүү углеводороддор 1000⁰С жогорку температурада углеродко жана водородко ажырайт.



Техникада бул процесс арзан водородду жана ышты алуу үчүн колдонулат. Каныккан углеводороддордун баштапкы ажыроо процесси углеводороддун молекулалык салмагына жана анын түзүлүшүнө байланыштуу болот. Молекулалык массасы канчалык көп болсо, углеводороддун жылытуудагы ажыралышы ошончолук тез болот. Температуранын 300-700⁰С аралыгында чектүү углеводороддор, чексиз каныкпаган этилендик, ацетилендик жана жыпар жыттуу углеводороддордон турган кошулмаларга ажырайт.



Ажыроо (крекинг) реакциясы негизинен эки багытта: атап айтсак термикалык (жылуулуктун таасиринде) жана каталикалык (катализаторлордун) процесстердин таасиринде жүрөт. Термикалык крекинг өз учурунда суюк жана буу абалында болуп, эки түргө бөлүнөт. Суюк абалындагы крекинг жылуулуктун 400-500⁰С аралыгында, 8-80 атмосфера басым алдында, буу абалындагы крекинг кадимки басым алдында 500-550⁰С жүргүзүлөт. Крекинг-бензиндин составында кадимки бензинге караганда чексиз каныкпаган углеводороддордун саны көп болот. Себеби, нефтини иштетүүдө бензиндин чыгуу пайызын көбөйтүү максатында, молекулалык массасы жогору болгон углеводороддорду (C₃₀-C₄₀) жылуулуктун таасиринде ажыратканда чексиз каныкпаган углеводороддор пайда болот.



Каталитикалык крекинг реакциясы катализаторлор алюмосиликаттар же кыртыштын (топурактын) катышуусунда жүрөт. Нефтинин калдыгын каталитикалык крекингдөө негизинен төмөнкү реакциялардан турат:

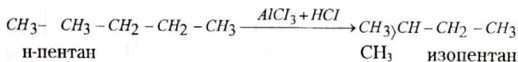
- 1). Нафтендерди дегидрлөө.
- 2). Нафтендердин изомеризацияланышы
- 3). Алкандардын изомеризацияланышы.
- 4). Алкандардын дегидрошакектениши (ароматизацияланышы)
- 5). Алкандардын жана нафтендердин гидрошакектениши.

Жогоруда көрсөтүлгөн реакциялардын түрлөрү бирдей убакта гидрошакектениши жүрүп, кайсы реакция басымдуулук кылышы баштапкы сырьенун жаратылышына катализаторлордун составына жана реакциянын шартына (температурага, басымга, сырьенун келтирилишинин тездигинен ж.б.) байланыштуу болот. Күрөң көмүрдөн суюк отундарды алуунун бир нече жолдору бар. Алардын бири күрөң көмүрдү $400^{\circ}\text{--}500^{\circ}\text{C}$ кургак бууланткан кезде составы кадимки бензиндин составына жакын болгон углеводороддордун аралашмасы менен таш көмүр чайыры пайда болот.

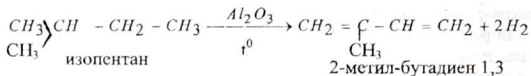
Экинчи жол - майдаланган таш көмүрдү чайыр жана катализатор менен аралаштырып, жогоруда көрсөтүлгөн температурада басым алдында гидрлеген кезде (водородду кошуу реакциясы) суюк отун пайда болот. Мотор үчүн суюк отундарды мындан башка жол менен никель-кобальт катализаторлорунун катышуусунда, басымдын, температуранын таасиринде суу буусунан синтездеп алынат. Бул жол 1908- Е. И. Орлов тарабынан сунуп кылынып. Ф. Фишер жана Г.Тропыш иштеп чыгышкан.

Ири шаарлардын аба бассейндери (мисалы Лондон, Нью-Йорк, Токио, Кур) жана өнөр жай райондору көп сандаган углеводород продукттарынын кайра иштетүүдөн аба абдан булганган. Мисалы, Нью-Йорк жыл сайын атмосферага 1,4 млн. т. углерод оксин, 550 миң т. күкүрт оксин, 500 миң т. углеводородду, 300 миң т. азот оксиддерин, 200 миң т. дан ашык чандарды жана түтүн ыштарды бөлүп чыгарып турат.

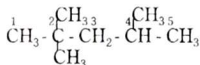
Н - Алкандардын изоалкандарга изомеризацияланышы. Түз чынжырлуу углеводороддор катализатор хлордуу алюминийдин (AlCl_3) таасири астында жылыткан кезде бутакталган түзүлүшкө изомеризацияланат.



Н-бутан изомеризацияланып изобутанга айланат. Изопентан синтетикалык каучукту алууда баштапкы сырье болгон изопренди алууда колдонулат.



Техникада изооктан деп аталган мотордук күйүүчү отун болгон изооктандын (2, 2, 4-үч метил пентан) түзүлүшү төмөнкүчө.:



Составы C₅-C₈ болгон углеводороддор (изоцентандар, изогександар, изогептандар жана изооктандар) поршендүү кыймылдаткычтар үчүн негизги мотордук отундар болуп саналат.

Демек, изомеризация реакциясы техникада күйүүчү майларды синтездеп алууда чоң мааниге ээ. Мотордук күйүүчү майлардын сапаты детонацияга жөндөмдүүлүгү менен айырмаланат (детонация - бул двигательдик цилиндриндеги углеводороддун күйгүчтүгү). Ар бир углеводород белгилүү бир детонациялык касиетке ээ. Түз чынжырлуу углеводороддорго караганда бутакталган чынжырлуу углеводороддордун детонациялык абалы жогору болот. Төмөнкү таблицанда бир нече углеводороддордун детонациялык абалы (октандык саны) көрсөтүлөт.

Бензиндердин сапатын аныктоодо углеводороддордун жогоруда көрсөтүлгөн октандык санына карап бааласа да болот. Бензиндин 93 пайызы изооктандан (2,2,4-үч метил-пентан) жана 7 пайыз нормалдуу октандан турса, демек, бензиндин маркасы- 93 деп аталат.

2.3-таблица

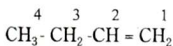
Кээ бир углеводороддордун октандык сандары

Углеводороддордун аты	Структуралык формуласы	Октандык саны
Нормалдуу гексан	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	26
2,2-диметил бутан	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	96
Нормалдуу гептан	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	0
2,2,3-үч метил бутан (триптан)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	104
Нормалдуу октан	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	0
2,2,4-үч метил-пентан (изооктан)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	100

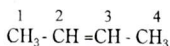
2.1. Чексиз каныкпаган этилендик углеводороддор . Алкендер. Олефиндер

Чексиз каныкпаган этилендик углеводороддор деп углерод атомунун валенттүүлүк бирдиктери чегине чейин водород атомдору менен каныкпаган, молекуласында бир кош байланышы бар углеводороддорду аташат. Жалпы молекулалык формуласы C_nH_{2n} . Этилендин хлор менен болгон кошулмасы, хлордуу этилен май сыяктуу суюктук болгондуктан латынча олеум «май» дегенди билдирип, тарых боюнча «олефиндер» - деп аталып калган. Кийинки кезерде «алкендер» деп аталат (негизи «алкан» - деген сөздөн) алынган.

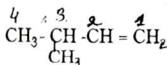
Номенклатура. Этилендик углеводороддун атын атоодо негизинен үч номенклатура колдонулат. Тарыхый, рационалдык жана эл аралык ЮПАК номенклатурасы. Тарыхый номенклатура боюнча этилендик углеводороддордун атын атоодо каныккан углеводороддордогу «ан» мүчөсүн - «илен» мүчөсүнө алмаштыруу менен аташат (2.1.1-таблица). Рационалдык номенклатура боюнча атоодо этилен негиз болот да молекуланын калган бөлүгү этилендеги водород атомдору менен орун алмашкан радикалдын атын атап, ага этилен деген сөздү кошуп жазышат. Мисалы: $CH_3-CH=CH_2$ метил - этилен, $CH_3-CH=CH-CH_3$ диметил этилен, $CH_3-CH(CH_3)-CH=CH_2$ изопропил - этилен. Ал эми ЮПАК номенклатурасы боюнча этилендик углеводороддордун атын атоодо эгерде чынжырдын кайсы жеринде кош байланыш жайланышкан болсо номерлөөнү ошол жерден башташат, акыркы цифра боюнча чектүү углеводороддордун атын берип, андагы «ан» мүчөсүн «эн» мүчөсүнө алмаштырып жазышат. Түз чынжырдагы кош байланыштын жана бутакталган радикалдын ордун цифралар менен көрсөтүшөт.



бутен-1



бутен-2

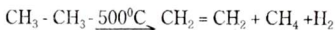


3-метил - бутен-1

Алынуу жолдору. Чектүү углеводороддорду крекингдөө газ абалындагы алкендерди өнөр жайларда алуунун негизги жолу. Бул реакциянын жүрүшү углеводороддордун түзүлүшүнө, катализаторлорго жана реакциянын шарттарына байланыштуу болот (температура, басым концентрация). Метанды крекингденгенде углеводко (ышка) жана водородко ажырайт.



Этан этиленге, метанга жана водородко ажырайт.

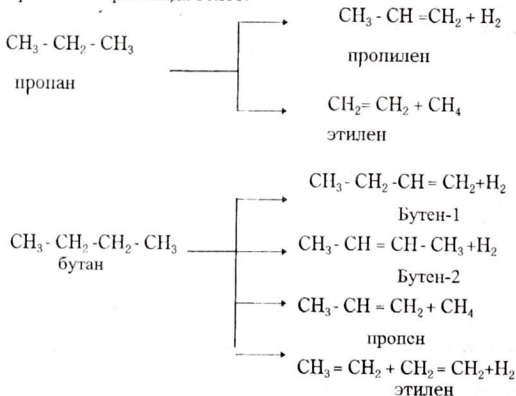


2.2.1- таблица

Этилендик углеводороддордун изомериясы жаңа номенклатурасы

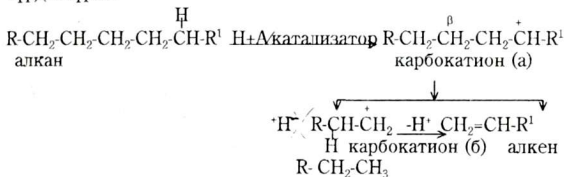
Эмпирик, формула	Структуралык формуласы	Номенклатурасы		
		Тарыхый	Рационалдык	ЮПАК
C_2H_4	$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$	Этилен	Этилен	Этен
C_3H_6	$\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH}_2$	пропилен	метил-этилен	пропен
C_4H_8	${}^4\text{CH}_3 - {}^3\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$	α -бутилен	этил-этилен	бутен-1
	$\text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH} - \text{CH}_3$ $\text{CH}_3 - \text{C} = \text{CH}_2$ CH_3	β -бутилен изобутилен	диметил-этилен см.эмес диметил этилен	бутен-2 2-метил пропен-1
C_5H_{10}	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2$	Амилен	пропилэтилен	пентен-1
	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3$	α -амилен	метилэтилэтилен	пентен-2
	$\text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$ CH_3	β -амилен изомилен	изопропил этилен	3-метил бутен-1

Пропан ажыраганда пропилендин, этилендин жана метандын аралашмалары пайда болот.



Крекинг кычкыл касиетке ээ болгон катализатор катышканда эң мурда карбокатион пайда болот да углеводород чынжырынын β -

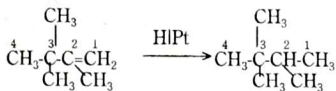
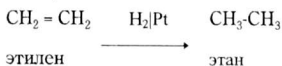
абалынан ажыроо жүргөндүгү байкалат. Реакциянын механизми иондук түрдө жүрөт.



Физикалык касиеттери. Алкендер $C_1 - C_4$ - газдар, C_5 тен (пентенден) C_{18} чейин суюк заттар, оннадан кийин тартып ($C_{19}H_{38}$) - катуу заттар. Алкендердин кайноо температурасы алкандардай болот. Алкендердин бутакталган изомериясы канчалык көп болсо алардын кайноо, эрүү температуралары да ошончолук төмөн болот. Алкендердин тыгыздыгы алкандарга караганда жогору болот. ИК - спектрде алкендердеги кош байланыштын симметриялуу же антисимметриялуу абалына байланыштуу интенсивдүү тилкелер бир топ алмашылган абалда болот. Этилендин симметриялуу молекуласында $C=C$ байланыш ИК - спектрдеги жутулуу тилкелери пайда болбойт (бул тилкелер квадрупольдук резонанс спектринде КРда байкалат). Бутен-1деги $C=C$ байланыш ИК-спектрде 1650 см^{-1} аралыгында көрүнөт.

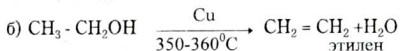
Химиялык касиеттери. Химиялык касиеттери боюнча этилендик углеводороддор реакцияга жөндөмдүү болушат. Буга молекулада бир π -байланышынын болушу далил. Ушунун негизинде этилендик углеводороддор төмөнкүдөй химиялык реакцияларга катышат: Мисалы кошулуу, окистенүү, орун алмашуу, полимеризация реакцияларына активдүү катышат.

1. Водородду кошуу (гидрлөө) реакциясы. Бул реакция катализаторлор платина, палладийдин катышуусунда комнаттык температурада, ал эми майдаланган никелде басым астында жүрөт.



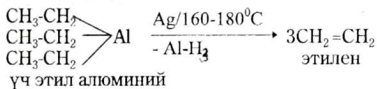
2, 3, 3 - үчметил бутен-1

2, 3, 3-үчметил бутан

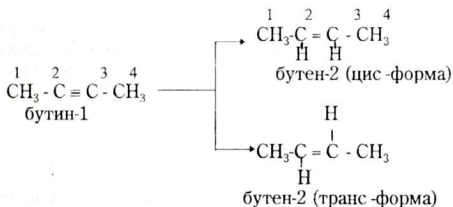
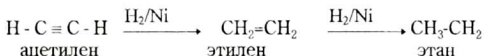


Спирттерди суусунан ажыратуунун биринчи жолу лабораторияда этилендик углеводороддорду алууда колдонулат. Бирок, спирттерди каталитикалык жол менен суусузандырууда этилендик углеводороддордун чыгуу проценти жогору болот.

5. **Металлорганикалык синтез.** Этилендик углеводороддорду алуунун келечектүү өнөр жайлык жолу болуп Циглердин усулу боюнча үч этил алюминийден алынат:

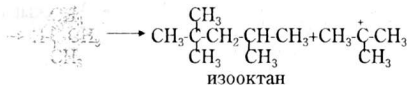
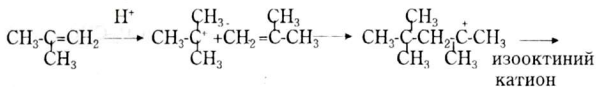


6. **Ацетилендик углеводороддорду гидрлоо жолу.** Ацетилендик углеводород жана водород буусун катализаторлор никель платина жана палладий аркылуу өткөргөн кезде этилендик углеводороддор пайда болот



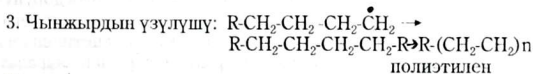
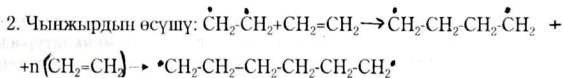
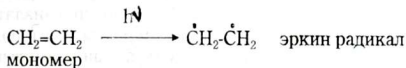
Галогеноводородду кошуп алуу реакциясы. Арийне, реакциянын механизми иондуу жана радикалдуу болуп, эки багытта жүрөт.

а). Эгерде чөйрө кислоталык же щелочтук болсо, реакциянын механизми иондук түрдө жүрүп, В.В.Марковниковдун эрежеси сакталат. Марковниковдун эрежеси: этилендик углеводороддор менен галогеноводороддордун өз ара аракеттенүүсүндө галогеноводороддогу водород атомуна бай болгон кош байланыштагы углерод атомуна кошулат, ал эми галоген болсо кош байланыштагы водород атомуна жарды углерод атомуна кошулат. Эгерде реакция перекистин катышуусунда жүрсө, Марковниковдун эрежесинин тескериси



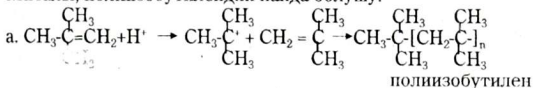
7. Полимеризация реакциясы. Этилендик углеводороддор полимеризация реакциясына катышып, жогорку молекулалык заттарды полимердерди пайда кылат. Мономерлердин жогорку молекулалык полимерлерге айлануу механизми радикалдуу же иондук механизмде жүрүшү да мүмкүн. Иондук полимеризация кезинде мономер иондорго: анионго же катионго өтөт. Андыктан, полимеризация реакциясы аниондук же катиондук полимеризация деп экиге бөлүнөт. Механизми боюнча 3 этапка активдүү центрдин пайда болушу, чынжырдын өсүшү жана анын үзүлүшү болуп бөлүнөт.

1. Активдүү борбордун пайда болушунда мономер эркин радикалга айланат.

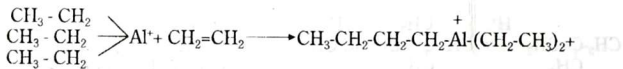


Катиондук полимеризация механизми протондуу же протонсуз кислоталардын катышуусунда жүрөт (H_2SO_4 , HCl же BF_3 , AlCl_3 , SnCl_4 ж.б.)

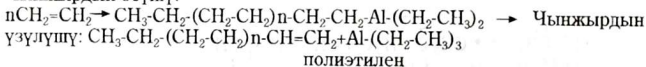
Мисалы, полиизобутилендин пайда болушу:



Аниондук полимеризация реакциясынын механизмде активдүү борбор болуп углерод-металл (C-Me) кызмат кылат. Айтсак үч этил алюминийдин жардамы менен этилендин полимеризацияланышы:



Чынжырдын өсүшү:

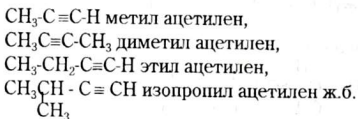


1952-жылы немец окумуштуусу К.Циглер тарабынан ачылган металоорганикалык комплекстик катализаторлордун жардамында сызыктуу стереорегулярдык полимерлер алынган. Полимерлер техникада ар түрдүү материалдарды, мисалы: пластмассаларды, электроизоляциялык трубаларды, синтетикалык булаларды алууда колдонулат.

2.3 Ацетилендик углеводороддор. Алкиндер

Ацетилендик углеводороддор деп составында углерод $\text{C}\equiv\text{C}$ байланышы бар жалпы молекулалык формуласы $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ болгон кошулмалар аталат. Ацетилен углеводороддорунун молекуласында үчтүк байланышы бар (2п, 3σ-байланыш) органикалык кошулмалардын ичинен реакцияга эң жөндөмдүү класстарынын бири болуп саналат. Ацетилендик катардагы углеводороддордун изомериясы углерод атомдорунун чынжырынын изомериясына жана үчтүк байланыштын алган (ээлеген) ордуна жараша болот.

Номенклатура. Ацетилендик углеводороддор, үч номенклатуранын жардамында тарыхый рационалдык жана ЮПАК номенклатурасы боюнча төмөнкүчө аталат: Тарыхый номенклатура боюнча C_2 - ацетилен, C_3 - амилен жана C_4 - кротилен деп аталып, калган гомологдорунун аттары жок. Рационалдык номенклатура боюнча атоодо, ацетилен негиз кылынып алынат да молекуланын калган бөлүктөрү ацетилендеги водород атомдору менен орун алмашкан радикалдар деп каралат. Мисалы:

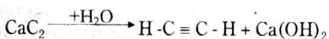
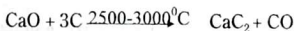


Төмөнкү таблицادا ацетилендик углеводороддордун номенклатура боюнча аталышы көрсөтүлгөн.

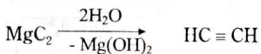
Ацетилендик углеводороддордун изомериясы жана номенклатурасы

Структуралык формуласы	Номенклатура		
	Тарыхый	Рационалдык	ЮПАК
$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	ацетилен	Ацетилен	Этин
$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	Амилен	Метил-ацетилен	Профин
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$	Кротилен	Этилацетилен	Бутин-1
$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	—	Диметилацетилен	Бутин-2
$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	—	Метил-этил ацетилен	пентин-2
$\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	—	Изопропил ацетилен	3-метил-бутин-1
$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	—	пропил ацетилен	Пентин-1

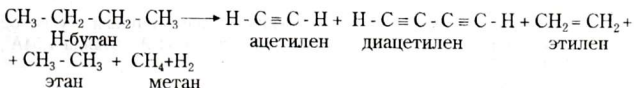
Ацетилендин жана анын гомологдорунун алынуу жолдору. Ацетилен мицдеген тонна ацетилендик жана анын гомологдорун синтездеп алууда негизги сырьё болуп саналат. Ацетиленди алуунун эң кеңири таралган өнөр жайлык жолдорунун бири карбиддик жол. Ал 1831-жылы Г. Дэви тарабынан ачылган. Бирок бул жол экономикалык жактан кымбатка турат (1кг ацетиленди алыш үчүн 1 квт. С энергия сарып кылышат).



1862-жылы Ф. Велер ацетиленди магний карбидинен алган:

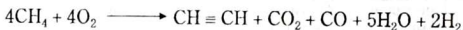


Ал негизинен термокрекинг жолу менен алынат. Мында, негизги сырьё болуп жаратылыш газы, ар түрдүү углеводороддор жана нефть продукталарынын калдыктары эсептелет. Жогоруда көрсөтүлгөн заттарды 0,05 сек аралыгында 1000-1300⁰ С тез жылытып, андан кийин аралашманы 80⁰С га тез муздаткан кезде ацетилен алынат. Мисалы, бутанды крекингдеген кезде ацетилендин чыгышы 50-55 пайызды түзөт.



Өнөр жайда ацетиленди алуунун келечектүү жолдорунун бири метапды пиролиздөө болуп саналат. Алдын ала жылытылган

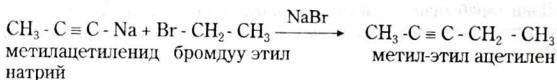
аралашманы (99% метан жана 98% кислород) 1400-1800⁰С да жылытып, андан кийин суу менен муздаткан кезде ацетилен газдардан ажыратылат.



3. Дигалогиддик алкилдердин спирттик эритмесин щелочтуу чөйрөдө дегидрогалогендөө.



4. Ацетилендин гомологдорун галогиддик алкилдерге ацетилендерди таасир этүүдөн алынат.



Физикалык касиеттери. Ацетилендик углеводороддордун кайноо температуралары жана тыгыздыктарындагы мыйзам ченемдүүлүктөр алкан жана алкендердей эле. Алкиндердеги үчтүк байланыштын болушу кайноо температурасын жана тыгыздыгын көбөйтөт. (3.2.2- таблица)

3.2.2 таблица

Ацетилендик углеводороддордун физикалык касиеттери

Аттары	Формуласы	Температура ⁰ С		
		Эрүү	Кайноо	тыгыздыгы D_4^{20}
Ацетилен	$\text{CH} \equiv \text{CH}$	-81,8	-83,6	0,620
Проппин	$\text{CH}_3\text{-C} \equiv \text{CH}$	-104,7	-23,3	(-80 ⁰ С) 0,678
Бутин -1	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{C} \equiv \text{CH}$	-130,0	-8,6	(-27 ⁰ С) 0,66
Бутин -2	$\text{CH}_3\text{-C} \equiv \text{C} - \text{CH}_3$	-32,3	27,2	(0 ⁰ С) 0,688 (25 ⁰ С)

Үчтүк байланыштын жаратылышы. Ацетилендеги углерод атомдорунун ядролор аралыгы 1,203 А⁰, этиленде 1,33 А⁰, этанда 1,54А⁰, болот. $\text{H}-\text{C} \equiv \text{C}-\text{H}$
(1,203А⁰)

Ацетилендеги үчтүк байланыштын кубаты 810 кДж/моль, ал эми этандын молекуласындагы жөнөкөй байланыштын кубаты 348 кдж/моль. Демек, үч жөнөкөй байланыштын энергиясы 1044 кдж/молго барабар

болуш керек эле. Ал эми тескерисинче, үчтүк байланыштагы энергия үч жөнөкөй байланыш энергиясынын суммасы боло албайт экен. Ацетилендин молекуласында углерод атомдору бир S жана бир p-орбиталь менен гибридденген байланышта болгондуктан SP-гибриддик абалда турат деп көрсөтүлөт. Ар бир углерод атомундагы эки гибриддик SP-орбиталы бир тегиздикте 180° тук бурч боюнча жайланышкан. Ар бир углерод атомунда калган 2ден 4p-орбиталдары тегиздикке перпендикулярдуу абалда бири-бирин каптап, 2п-байланышын пайда кылат. Электрондук булутчалардын тыгыздыгы углерод атомдорун көздөй поляризацияланган (жылышкан) абалда болгондуктан углерод атомдорунун ядролор арасындагы аралыктын азайышы (кыскаршышы) диполдук моментинин көбөйүшү жана ацетилендин кислоталык касиетке ээ болушуна байланыштуу водород атомдорунун протон түрүндө ажырап чыгуусу менен түшүндүрүлөт.

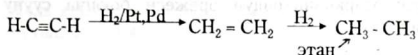
Химиялык касиеттери. Химиялык касиеттери боюнча ацетилендик углеводороддор алкендерге караганда электрофильдик кошулуу реакциясына активдүүлүгү аз, ал эми нуклеофильдик кошулуу реакциясына активдүүлүгү бир кыйла жогору. Себеби, ацетилендик углеводороддордун кислоталык касиети алкендерге караганда жогору болуп, $C^{\ominus} \leftarrow H^{\oplus}$ углеводород байланышында σ -электрондук булутчалар углерод атомун карай жылышкан абалда болот. Кислоталык күчүн салыштыруу максатында төмөндө кээ бир заттардын диссоциация константасынын сан мааниси K_a келтирилген.

$CH_3 - COOH$	$2 \cdot 10^{-5}$	C_2H_2	10^{-22}
H_2O	10^{-16}	C_2H_4	10^{-40}
C_2H_5OH	10^{-18}	C_2H_6	10^{-40}

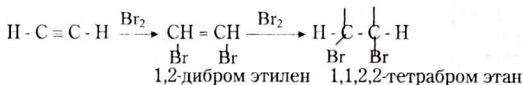
Демек, ацетилендин кислоталык күчү этиленге салыштырганда 18 ге күчтүү кислота, ал эми сууга караганда 6 га начар кислота. Ацетилендик углеводороддор химиялык касиети боюнча төмөндөгүдөй реакцияларга катышат: 1. Кошулуу реакциясы. 2. Окистенүү реакциясы. 3. Орун алмашуу реакциясы. 4. Изомеризация реакциясы. 5. Полимеризация реакциясы.

1. Кошулуу реакциясы.

а) Гидрлөө реакциясы платина, палладий катализаторлордун жардамында алкиндер водородду кошуп, алкандарга айланат:



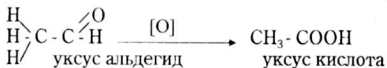
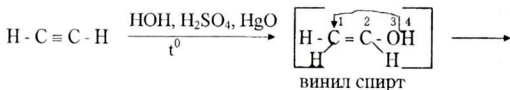
б) Галогендөө реакциясы ацетилендик углеводороддорго галогендердин (хлор, бром, йод) кошулушунун ыңдамдыгы алкендерге караганда бир топ жайыраак жүрөт.



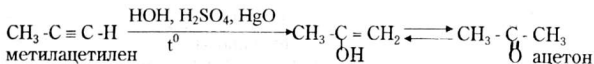
в) Гидрогалогендөө. Ацетилендик углеводороддордун кошулуу ыкмасы түздөн-түз же катализаторлор CuCl , HgCl_2 жардамы менен жүрөт. Мында, көбүнчө этилендик моногалогендик жана чектүү дигалогендик углеводороддордун аралашмасы пайда болот:



г) Гидратация реакциясы. Ацетилен кычкыл чөйрөдө катализатор сымап оксинин жардамында сууну кошуп алып, чексиз спирттерге – винил спиртине айланат. Мындай кошулмалар туруксуз болгондуктан андан ары карбонильдик кошулмаларга айланат (А.М.Эльтековдун эрежеси). Ацетилендин суу менен болгон реакциясын 1881-жылы М.П. Кучеров ачкандыктан аны Кучеровдун реакциясы деп аталат.



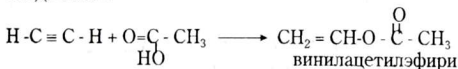
М.П.Кучеров реакциясы боюнча уксус альдегидинин пайда болушу, сөзсүз аралык продукт болуп саналган винил спиртин пайда кылуу аркылуу жүрөт. Бул жерде А. М. Эльтековдун эрежеси - чексиз каныкпаган ушундай түзүлүштөгү кошулмаларда IV номерде турган атом же атомдор группасы кыймылдуу келишип, биринчи номерге секирип өтүшү (миграцияланып) туруктуу кошулманы пайда кылат. Ацетилендин гомологдору Марковниковдун эрежеси боюнча сууну кошуп алып, кетондорго айланат.



е) Жөнөкөй эфирлерди пайда кылуу. Ацетилен жана анын гомологдору щелочтуу чөйрөдө спирттер менен аракеттенишип чексиз каныкпаган жөнөкөй эфирлерди пайда кылат (А.Е.Фаворский, А.Ф.Шостаковский).

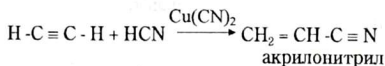


Эгерде катализатор катарында фосфор кислотасын алып, ацетиленге уксус кислотасын таасир эткенде чексиз татаал эфирлер пайда болот:

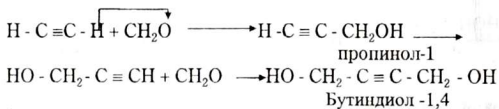


Органикалык кошулмалардын составына винил группасын $\text{CH}_2=\text{CH}$ -кийрүү реакциясын винилдөө реакциясы деп аталып, өнөр жайларда жогорку молекулалуу кошулмаларды (полимерлерди) алууда чоң мааниге ээ болгон ар түрдүү мономерлерди синтездөөдө колдонулат.

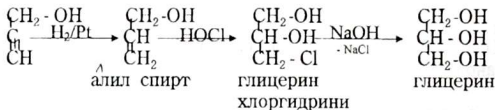
ж) Синил кислотасынын кошулушу. Ацетилен жездин туздарынын катышуусунда синил кислотасын кошуп алып, эң маанилүү мономерди, акрилонитрилди пайда кылат:



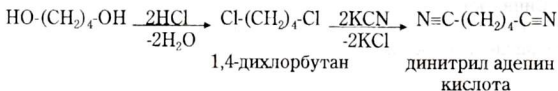
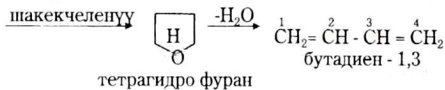
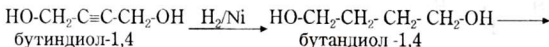
д) Алкиндердин углеводород байланышынын үзүлүшү менен жүргөн кошулуу реакциясы. Ушул маанилүү реакциянын жардамында ацетилендик калдыкты ар кандай органикалык кошулмалардын молекуласына киргизилет да, натыйжада андан ары реакцияларда колдонулуучу көп сандаган ацетилендик кошулмалар алынат. 1906-жылы мына ушундай максатта А.Е.Фаворский ацетилен менен ацетонду конденсациялап изопренди алган. Ошондой эле ацетилен бир же эки моль кумурска альдегиди менен реакцияга кирип, пропинол - 1 ди жана бутандиол - 1,4 пайда кылат (В. Реше).



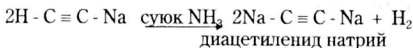
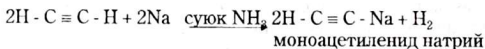
Биринчи реакциянын жардамы менен техникада негизинен глицеринди алышат:



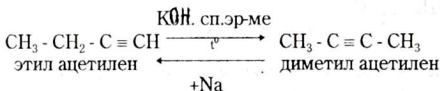
Экинчи реакциянын жардамында бутадиен-1,3 жана адипин кислотасы төмөнкүчө синтезделет.



2. Орун алмашуу реакциясы. Суюк аммиакта натрий металынын катышуусунда ацетиленди таасир этипи менен ацетилендин молекуласындагы эки водород атому натрий менен орун алмашып, ацетилендин натрий кошулмаларын пайда кылат. Ацетилендин металлдар менен болгон кошулмалары ацетилениддер деп аталат.



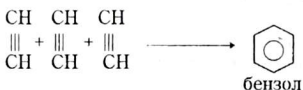
жылыткан кезде молекуладагы үчтүк байланыш өз ордун өзгөрткөнүн байкаган. Ал эми натрий металлын таасир эткенде үчтүк байланыш кайра калыбына келген.



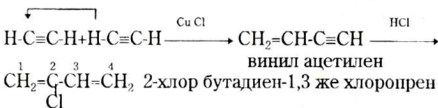
5. Полимеризация реакциясы. Ацетилендик углеводороддор полимеризация реакциясына үч багытта катышат.

- Шакекчени пайда кылуу менен жүргөн реакция;
- Чынжырды пайда кылуу менен жүргөн реакция
- Чайырды пайда кылуу менен жүргөн реакция

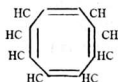
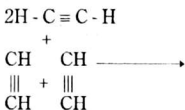
а) Ацетиленди активдештирилген көмүрдүн катышуусунда жылыткан кезде (Н. Д. Зелинский) же катализатор $\text{Ni}(\text{CO})_2$ таасиринде (В. Реппе) бензол пайда болот.



б) Жездин комплекстик түздарынын катышуусунда ацетилендик чынжырды пайда кылуу менен полимеризацияланат.



2-хлор бутадиен -1,3 же хлоропрен техникада синтетикалык каучукту алуудагы баштапкы сырьё болуп саналат. Эгерде ацетиленге никелдин комплекстик кошулмаларын таасир эткенде андан циклооктатетраен пайда болот.



циклооктатетраен

в) 200-300⁰С да ацетиленди жез катализаторлорунун үстүнөн өткөргөн кезде жогорку молекулалуу кошулма (чайыр купрен СН)_n алынат. Купрен эч нерседе эрибей турган аморфтук ак порошок, пластмасаларды, электроизоляциялык материалдарды даярдоодо колдонулат. Ацетилен техникада жогоруда көрсөтүлгөндөй карбиддик жол менен алынат. Басым астында кысылып, суйуктукка айланган ацетилен жарылуу коркунучуна ээ болгондуктан, ацетиленди болот баллондордо сакташат. Ацетилен кислород менен күйгөн кезде 3000⁰Сдан жогорку температураны бергендиктен техникада металдарды ширетүү, кесүү иштеринде кеңири колдонулат. Ошентип, ацетилен бүгүнкү күндө өндүрүштө ар түрдүү максатта кеңири пайдаланууда.

3. ДИЕНДИК УГЛЕВОДОРОДДОР. АЛКАДИЕНДЕР

Диендик углеводороддор деп молекуласында эки кош байланышы бар жалпы молекулалык формуласы C_nH_{2n-2} болгон кошулмалар аталат. Диендик углеводороддор үчкө бөлүнөт:

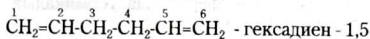
1. Эки кош байланыш жанаша жайланышкан углеводороддор. Ага пропADIен кирет.



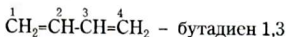
2. Кош жана жөнөкөй байланыштардын кезектешип жайланышкан түрү. Мисалы, бутADIен-1,3 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$, 2 - метил - бутADIен -1,3, $\text{CH}_2 = \text{C} - \text{CH} = \text{CH}_2$, 2,3 - диметил - бутADIен - 1,3, $\text{CH}_2 = \text{C} - \text{C} = \text{CH}_2$



3. Жөнөкөй байланыштардын эки четинен эки кош байланыш менен чектелген түрү, Ал:



Номенклатура. Диендик углеводороддордун атын атоодо эки номенклатура колдонулат: тарыхый жана ЮПАК же систематикалык. Булар боюнча диендик углеводороддордун атын атоодо каныккан углеводороддордун атына - диен деген мүчөнүн кошулгандагысы аталат. Ал эми эки кош байланыштардын орду номерлер аркылуу көрсөтүүгө да болот.



Диендик углеводороддордун ичинен теориялык жана практикалык жактан да чоң кызыгуулардын борбору болгон тутумдашкан диендик

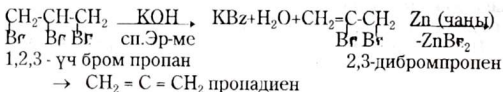
углеводороддор (кош жана жөнөкөй байланыштардын кезектешип жайланышкан түрү) кирет.

3.1-таблица

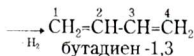
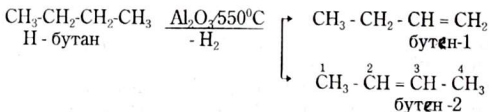
Диендик углеводороддордун номенклатурасы

Классификациясы	Формуласы	Номенклатура	
		Тарыхый	ЮПАК
1. Эки кош байланыштын жанаша жайланышкан түрү.	$\text{CH}_2 = \text{C} = \text{CH}_2$	Аллен	Пропадиен-1,2
2. Кош байланыш менен жөнөкөй байланыштын кезектешип жайланышкан түрү.	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$ $\text{CH}_2 = \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} - \text{CH} = \text{CH}_2$	Дивинил Изопрен	Бутадиен - 1,3 2-Метил- бутадиен - 1,3
3. Бир нече жөнөкөй байланыштардын эки четинен эки кош байланыш менен чектелген түрү	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$	Диалил	Гексадиен-1,5

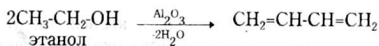
Алынуу жолдору. Диендик углеводороддордун атайын алынуу жолдору жок, бирок алардын ичинен эң керектүүлөрү өзгөчө жолдор менен алынат. Мисалы, үч галоиддик алкилдерди дегидрогалогендөө жолу менен алса да болот.



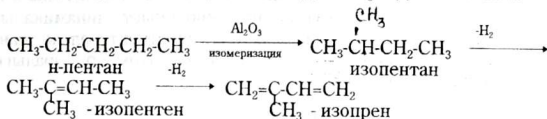
2. Жөнөкөй жана кош байланыштардын кезектешип жайланышкан түрү (тутумдаштык диендик углеводороддор) төмөнкүдөй бир нече жолдор менен алынат: n-бутанды азот атмосферасында термикалык - каталитикалык дегидрлөөдө бутадиен -1,3 алынат.



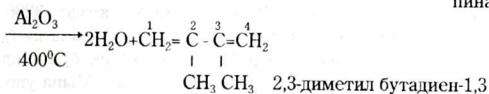
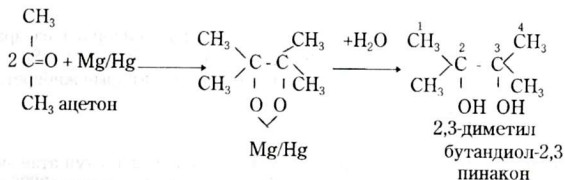
3. Этил спиртинин дивинилге каталитикалык айлануусу С.В.Лебедев, (1930 - жыл) иштеп чыккан;



4. Өнөр жайда нефтинин пентан фракциясынан каталитикалык дегидрлөө реакциясынын негизинде изопреңди аласа болот.

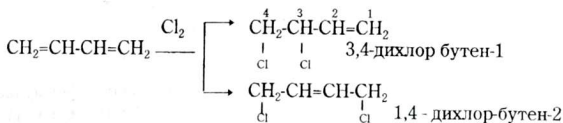


5. Ацетонго магнийди, же натрийдин амальгамасын таасир этүүсүнөн улам аны гидролиздөөнүн натыйжасында эки атомдуу спирт пинаконду алууга болот. Пинаконду 400°Cда дегидратациялоодо 2,3-диметил-бутадиен-1,3 алынат:

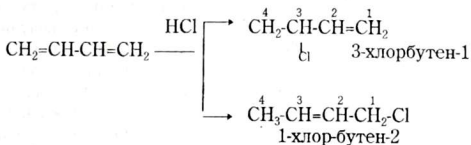


Физикалык касиеттери. Дивинил (бутадиен-1,3) кадимки шарттарда газ абалында болуп, изопрең жана бапка жөнөкөй диендик углеводороддор суюк заттардан турат. Тутумдаштык диендик углеводороддорго жарыктын жогорку сынуу көрсөткүчү мүнөздүү. Молекулалык реакциясы теория жүзүндө эсептелингенине караганда өлчөнгөнү 1-1,5 ке көптүк кылат. Ал эми бул айырмачылык молекулалык экзельтация деп аталат. Алкадиендердин ультра кыска нурларды жутушу алкендерге караганда узун толкундуу областа жүрөт. Мисалы, бутадиен-1,3 түн жутулуу областы 217нм. 1,3-алкадиендик углеводороддордун ИК-спектириндеги жутулуу областы 1600 см⁻¹ аралыгында байкалат.

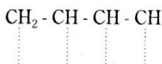
Тутумдашкан кош байланыштын жаратылышы. Бутадиен молекуласында углероддун 4 атому sp²-гибриддик абалында болуп, водород атомдору менен σ байланышта болот. Ар бир углерод атомунда бирден p-орбиталы болот да, бул орбиталдар өзгөчө бир тегиздикке перпендикуляр абалында жайланышкан болот. Бутадиендин



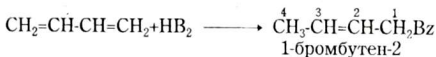
3. Гидрогалогендөө. Гидрогалогендөө реакциясында да жогорку мыйзам ченемдүүлүк сакталып кала берет.



1899-жылы орус окумуштуусу Ильинский, немец окумуштуусу Тиле бири-бири менен байланышпастан туруп “калдык валенттүүлүк” жөнүндө теория сунуш кылышкан. Алардын теориясы боюнча тутумдашкан диендик углеводороддордо, углерод атомдорунда пайдаланылбаган бош валенттик калдыктар болот деп, аларды пунктир сызыгы менен төмөнкүчө белгилейт:

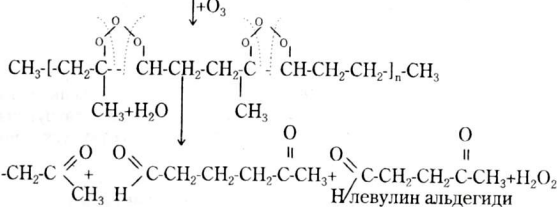
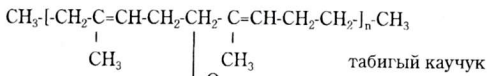


Бутадиен -1,3 түн кошулуу реакциясында Ильинский - Тиле боюнча сөзсүз кошулуу реакциясы 1 жана 4 -углерод атомунда жүрөт, ал эми 2 жана 3 углерод атомдорундагы бош калдык валенттүүлүктүн бирдиктери бири-бири менен кош байланышты пайда кылат деп көрсөтүлөт.



Реакциянын чөйрөсүнө ага таасир этүүчү факторлордун натыйжасында Ильинский-Тиле теориясы жалпы мүнөзгө ээ эмес, жогоруда айтылган идеянын аткарылышы же аткарылбай кошулуу реакциясы 1,2 же 3,4-абалда жүрүшү да мүмкүн.

4. Полимеризация реакциясы. Тутумдашкан диендик углеводороддор полимеризация реакциясына катышып, каучукка окшош полимерди пайда кылат: Ага мына бул мисалды көрсөтсөк болот.

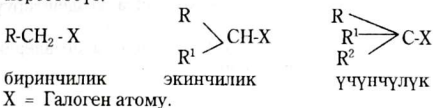


Табигый каучуктун аз серпилчтикке ээ болгон экинчи түрү гуттаперча же балата Индияда жана Малая жарым аралдарында өсөт. Каучукка караганда гуттаперчанын түзүлүшү кыскараак келет. 1, 4-транс түзүлүшкө ээ.



Техникалык жактан эң маанилүү болгон табигый каучукту берүүчү гевея дарагы көп өлкөлөрдө ошондой эле шериктеш өлкөлөрдө да өспөйт. Касиеттери жагынан табигый каучуктан кем калышпаган синтетикалык каучукту дүйнө жүзүндө биринчи жолу 1928-жылы С.В.Лебедевдин усулу боюнча жарым заводдук ыкмада дивинилден 260 кг синтетикалык каучук алынган эле. Бирок, технологиясы али толук үйрөнүлбөгөн завод жарылып кетип, синтездик каучуктун өндүрүштө массалык чыгарылышы 1932- жылдан башталат. Германияда синтездик каучуктун чыгарылышы 1936-1937 жылдарга ал эми Америкада болсо 1942- жылы туура келет. Азыркы кезде табигый каучуктун полимерлери “Синтетикалык изопрен каучугу “СКН” касиеттери жагынан табигый каучуктан жогору турат. Ошондой эле синтездик сополимер каучуктар: Бутадиен-стирол, бутадиен-нитрил каучуктары техникалык чоң мааниге ээ.

экинчилик, үчүнчүлүктө үчүнчүлүк абал деп аташат. Ага муну мисалга көрсөтөбүз.



Галоиддик алкилдердин изомериясы углеводороддук чынжырдын түзүлүшүнө байланыштуу болот.

Физикалык касиети. Каныккан углеводороддордун галоиддик кошулмалары мүнөздүү жытка ээ болуп, алардын көпчүлүгү наркоздук касиетке ээ. Галогендик кошулмалар сууда дээрлик эрибейт. Бирок, органикалык эриткичтерде, спиртке, эфирде жакшы эришет. Төмөнкү таблицада кээ бир углеводороддордун моногалогендик кошулмаларынын физикалык касиеттери көрсөтүлгөн.

3.1-таблица

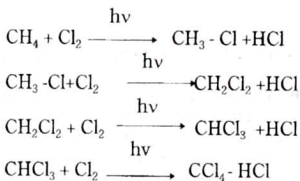
Моногаллоиддик кошулмалардын физикалык касиеттери.

Радикалдардын аттары	Хлордуу		Бромдуу		Иоддуу	
	Кайноо тем ⁰ С	Тыгыздыгы	Кайноо тем ⁰ С	Тыг.120	Кайноо тем ⁰ С	Тыг.120
Метил	-23,7	0,952/0 ⁰ С/	+4,5	1,42,5	+42,5	2,279
Этил	+13,1	0,9526/0 ⁰ С/	+38,4	1,461	72,3	1,936
Пропил	+46,6	0,892	+71,0	1,351	+102,5	1,749
Амил	+108,4	0,878	+127,9	1,218	+154,2	1,510

Таблицада көрсөтүлгөндөй кайноо температурасы жана тыгыздыгы боюнча галогендин атомунун массасы арткан сайын ал көбөйүп баратат. Эң төмөнкү кайноо температура жана тыгыздык хлордук кошулмаларга туура келсе ал эми эң жогорку иоддуу кошулмалар болуп эсептелет (Cl<Br<I). Кадимки температурада метил газ калгандары суюк заттар. Бардык моногаллоиддик углеводород кошулмаларынын ичинен хлордун кошулмаларынын тыгыздыгы суудан жеңил, ал эми бромдун, өзгөчө иоддун кошулмаларыныкы суудан оор келет. Галогендин атомдук массасынын касиеттерине жараша полигаллоиддик кошулмаларда ар түрдүүчө болот. Мисалы хлороформ СНCl₃ кайноо температурасы 62⁰С болгон суюк зат, бромформ СHBr₃ кайноо тем. 148⁰С- суюк, ал эми Иодоформ СHИ₃ катуу зат. Галоиддик кошулмалардын газ, суюк абалындагылардын бардыгы таза абалында түссүз болушат, бирок иоддук кошулмалар жарыктын таасиринде оңой ажырагандыктан анын кошулмалары кызыл же күрөң түскө боелгон болот. Инфракызыл спектр аралыгында С-Cl байланышы айрыкча бром же иод кошулмаларын 600-500 см¹ аралыгында байкоого болот, ал эми

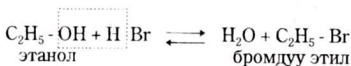
фтор жана хлор кошулмаларынын башка термелүүлөр менен өз ара аракетке келгендиктен жогоруда көрсөтүлгөн аралыкта кездештирүү абдан кыйын болорун эске алуу керек.

Алышуу жолдору. 1. Углеводороддорго тикеден тике галогендерди таасир этүүдөн галоиддик алкилдер пайда болот.

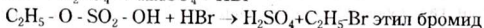
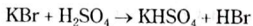
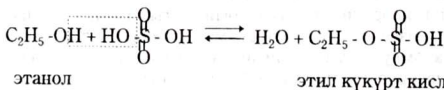


Реакция негизинен радикалдуу механизмде (SR) жүрөт да жарык энергиясы катализатор катарында таасир этет.

2. Спирттерге галоген водороддорду таасир этүүсүнөн галоиддик алкилдер пайда болот. Бул жол галоиддик алкилдерди алуунун лабораториялык ыңгайлуу жолу деп аталат.



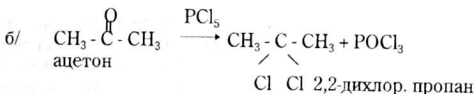
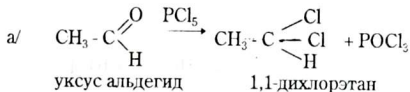
Теңдемеде көрсөтүлгөндөй тең салмактуулукту бромдуу этил жагына жылдыруу үчүн реакциялык чөйрөдөн суунун санын азайтып туруу керек. Эгерде суунун үлүшү көбөйүп кетсе реакция тескери багытка карай жүрүп кетери шексиз. Андыктан, сууну байланыштыруу үчүн реакциялык чөйрөгө тазаланган (коюлтулган) күкүрт кислотасын кошушат. Галогеноводороддорду алуу үчүн анын туздарын колдонсо болот. Реакция аралык заттарды пайда кылуу менен мындайча жүрөт.



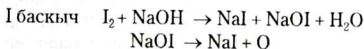
3. Этилендик, ацетилендик углеводороддорго галогендерди кошуудан галоиддик алкилдер пайда болот:



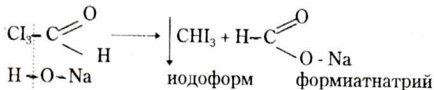
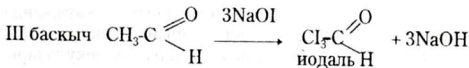
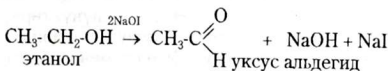
4. Алдегиддерге жана кетондорго PCl_5 таасир эткенде эки галоиддүү алкилдер пайда болот.



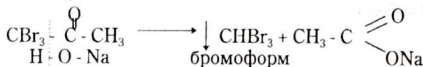
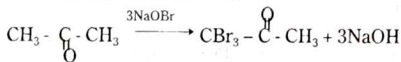
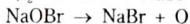
5. Этил спиртине шелочтуу чөйрөдө галогендерди таасир эткенде үч галогендүү углеводороддор пайда болот. Мисалы иодформдун пайда болушу бир нече баскычтан турат.



II баскыч Спирттин окистениши

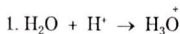


Бул реакция фармацевтикалык практикада вино спиртин аныктоо үчүн көп колдонулат. Ушул жол менен бромформду CBr_3 алышат. Баштапкы сырые болуп ацетон жана жегичтер эсептелет:

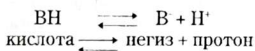


4. КИСЛОТАЛАР ЖАНА НЕГИЗДЕР ЖӨНҮНДӨ ЖАЛПЫ ТҮШҮНҮК

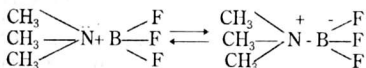
Электролиттик диссоциация теориясынын негизинде кислота водород протонуна жана кислота калдыгына ажыроочу заттар, ал эми негиздер бул металлдын катионуна жана гидроксид анионуна ажырайт деп аныктама берген элек. Бирок, фтордуу водороддо, же суусуз күкүрт кислотасында эриген азот кислотасы өзүн негиз катарында да көрсөтөрүн электролиттик диссоциация теориясы түшүндүрө албады. Буга жоопту 1923-жылы Даниялык окумуштуу Бренстед менен англиялык окумуштуу Лоури бири-бири менен байланышпастан туруп, жарыялашкан кислота жана негиздердин протолиттик теориясы берди. Теориянын негизи - протондорду бөлүп чыгарган, же кошуп алган молекулалар, же иондор протолиттер деп, ал эми протондор көчүп жүргөн реакциялар протолиттик реакциялар деп аталат. Каралып жаткан реакцияда протондорду бөлүп чыгарган молекулалар, же иондор кислота деп, ал эми протондорду кошуп алуучу молекулалар, же иондо негиздер деп аталат. Биз мурда кислота жана негиз деген түшүнүктөрдү молекулаларга гана тиешелүү деген болсок эми бул түшүнүк ошондой эле реакцияларга кирүүчү иондорго да тиешелүү. Ушуну менен бирге бирдей эле бөлүкчөлөрү (молекулалар же иондор) бир реакцияда кислота катарында болсо, ал эми экинчисинде -негиз катарында болушат. Суу 1-реакцияда негиз катарында (анын молекулалары протондорду кошуп алышат), 2- реакцияда кислота (анын молекулалары протондорду бөлүп чыгарышат) катарында болот.



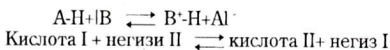
Демек, Лоуринин жана Бренсте́дин көрсөтүүлөрүнө караганда протон берүүчү бардык заттар кислоталар , ал эми протонду алуучу заттар негиздер боло алышат.



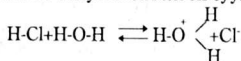
Ал эми, Льюистин көрсөтмөсү боюнча электрондору жетишпеген ар кандай кошулмалар кислоталар, ашыкча электрондору бар кошулмалар негиздер болот. Бул жерде эки карама -каршы түшүнүк пайда болот. Биз бул эки түшүнүктү бирдей багытта пайдаланабыз. Льюистин кислоталары деп аталган бул заттар : $\text{BF}_3, \text{ZnCl}_2, \text{AlCl}_3 \rightarrow \text{R}_3\text{C}^+$ (карбокатиону) Бренстед - Лауринин түшүнүгү боюнча кислота эмес деп аталат. Тескеринче, Льюистин аныктамасы боюнча, электрондордун жетишпестиги байкалгандыктан суу жана бардык протон берүүчү кислоталар кислота боло албайт.



Кислота жана негиз деген түшүнүк өз алдынча жашабай тургандыгын, бири-бирине салыштарлмалуу гана түшүнүк экендигин биз жогоруда айтып өттүк. Заттардын кислоталык касиеттери негиздин катышуусунда гана белгилүү болот, тескерисинче, заттын негиздик касиети кислотанын катышуусунда гана байкалат.



Теңдемеде көрсөтүлгөндөй “кислота” жана “негиз”- деген түшүнүктөр бири-бири менен тыгыз байланышкан. Мисалы, газ абалындагы хлордуу водород (HCl) али кислота эмес, ал качан гана ал үчүн негиз болуп эсептелген сууга кошулганда кислота боло алат.

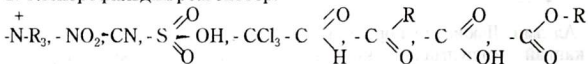


A-H кислотанын кислоталуулугу төмөнкүчө реакциянын тең салмактуулугун туруктуулугу менен белгиленет.

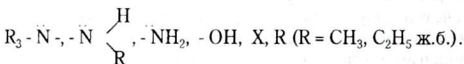
$$K_a^1 = \frac{[\text{BH}][\text{A}^-]}{[\text{AH}][\text{B}]}$$

A-H кислота күчү берилген система үчүн туруктуу болуп, негиздин күчүнө көз каранды болот. Жогоруда айтылган көз караштардын негизинде органикалык химияда кислоталар-электрофильдер, негиздер нуклеофильдер деп да бөлүнөт. Андыктан, заттарды экиге: электрофильдик жана нуклеофильдик реагенттер деп бөлүшөт. Аларга:

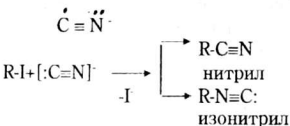
1. Электрофильдик реагенттер:



2. Нуклеофильдик реагенттер:



Бул жерде, жогоруда көрсөтүлгөн атом же атомдор группалары жалаң эле электрофильдик, же нуклеофильдик касиетти көрсөтпөстөн, кээде эки абалы тең (таутомердик) көрсөтүшү мүмкүн. Мисалы, циан - CN группасы «амбидиенттик» деп аталган касиетке ээ болуп, реакция кезинде нитрилдерди же изонитрилдерди пайда кылышы мүмкүн. «Амбидиенттик» - бул заряддардын атомдор ортосунда бирдей бөлүнгөн аниондор болот.



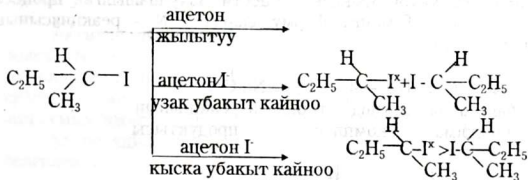
Демек, кислоталык касиетке ээ болгон -C≡N группасы галогендик алкилдер менен реакцияга киргенде: 1) галлоиддик алкилдин түзүлүшүнө, 2) эриткичтин абалына жана 3) синил кислотасынын тузунун катионунун жаратылышына байланыштуу эки түрдүү заттар: нитрилдер жана изонитрилдер пайда болот. Эгерде реакция протондуу полярдүү эриткичте жүргүзүлсө, анда, продукттын көпчүлүк бөлүгү изонитрилдер пайда болот. Реакциянын эки багытта жүрүшүнө карата Корнблум төмөнкүдөй эрежени сунуш кылат: Амбидиенттик аниондор нуклеофильдик орун алмашуу кезинде нитрилдерди, ал эми электрофильдик орун алмашуу кезинде изонитрилдерди пайда кылат.

Амбидиенттик иондордун химиялык реакцияда эки түрдүү реакцияга жөндөмдүүлүгүн көрсөткөндүгүнө карата Пирсондун кээде төмөнкүдөй эрежеси колдонулат: Реакцияга катышкан иондор же молекулалар кислоталык негиздик касиеттерине жараша «бекс»,

«жумшак» деп айрым фрагменттерге (бөлүктөргө бөлүнөт да, бир бөлүкчөнү «бексэм» бөлүгү экинчи бөлүкчөнүн «бекем» бөлүгү менен, ал эми биринчи бөлүкчөнүн жумшак бөлүгү экинчи бөлүкчөнүн «жумшак» бөлүгү менен реакцияга кирет). Бул эреженин аткарылышы да жогоруда көрсөтүлгөн шарттарга көз каранды болот.

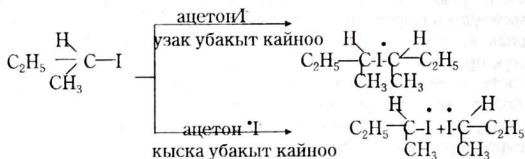
Химиялык касиеттери. Нуклеофильдик орун алмашуу реакциясы (SN). Көпчүлүк органик-химиктер X-кошулманын У-кошулмага айланып далилдерин эсте кармап калуу пайдасыз, аны жөн гана билип койгон жетиштүү болот деп түшүнүшөт. Ал эми жакынкы мезгилдерде реакциянын жүрүшү, анын механизмдеринин чектелиши жөнүндө көптөгөн суроолор жана фактылар топтолду. Демек, жогоруда көрсөтүлгөндөй механизм, анын стереохимиясын жакшы түшүнбөй туруп, жөн гана билип коюу, бул кийим сатып алып, бирок коерго жери жок - дегендикке окшош. Башкача айтканда, ар кандай үмүтсүз, баш аламандык учурду пайда кылган. Ошондуктан, биз реакциянын механизмин жана стереохимиясын үйрөнүүдөгү баш аламандыкты жокко чыгарып, нуклеофильдик орун алмашуу реакциясынын (SN₂, SN₁) механизмине көбүрөөк токтолобуз. Парафиндик углеводороддордун нуклеофильдик орун алмашуу реакциясы багыт боюнча экиге бөлүнөт: SN₂ жана SN₁ реакциялар болуп.

SN₂-реакциясы, фактылар. (+)-2-иод бутанды эриткич ацетондо эритип жылыткан кезде (-) - 2-иод бутан пайда болбойт жана реакцияда эч кандай өзгөрүүлөр байкалбайт. Эгерде составында натрий иодида (NaI) бар (+)-2-иодбутанды ацетондо көпкө жылыта турган болсо, реакциянын продуктсы рацемикалык 2-иодбутан, эквимолярдык (+) жана (-)-2-иодбутандын аралашмасы пайда болот. Эгерде жылытууну рацемизация абалына чейин жеткирсе анда реакциялык аралашма негизинен (+)-2-иодбутан болот. Чындыгында да бул тажрыйба бир нече жолу кайталанганда да реакциялык аралашмада (-)-2-иодбутандын көптүк кылган учуру байкалган эмес. Изилденгенде, реакциялык чөйрөдө башка аралык продуктулардын (заттардын) пайда болбогондугу расталган.

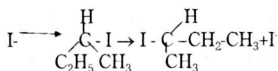


Составында белгиси бар NaI (I¹³¹) менен (+)-2-иодбутанды ацетондо жылыткан кезде 2-иодбутандагы иод бир аздан белгиленген (изотоптолгон) иоддун эки түрү пайда болгон. Бул аралашманы кыска мөөнөткө кайпаткан кезде белгиленген (изотоптолгон) иод жалаң гана

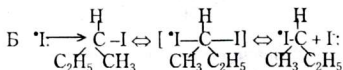
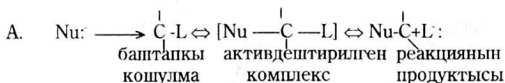
(-)-2-йодбутанда пайда болгон. Ал эми аралашманы узак убакытка чейин кайнаткан кезде изотоптолгон йод рацемикалык продуктыда бирдей болуп 2-йод бутандын энантиомерлеринде бирдей санда кездешет.



Жогоруда көрсөтүлгөн реакциянын механизми бимолекулярдуу (S_N2) нуклеофильдик орун алмашуу реакциясы болот. Жогорудагы көрсөтүлгөндөрдү түшүнүү үчүн иодид-иону менен 2-йод-бутандын өз ара аркетин карап көрөлү: Бул реакцияда иодид-иону углерод-йод байланышына чабуул жасап, иодду сүрүп чыгарат. Углерод-йод байланышындагы жуп электрондуу йод өзү менен кошо иодид иону түрүндө ала келет.



Бул жерде иодид-ионунун углерод-йод (C-I) байланышына болгон чабуулу углерод атомундагы байланыштырбоочу жуп электрондордун аз болгон жерине багытталат да нуклеофиль катарында аракет кылат (нуклеофиль деп жуп электронун атом же атомдор группасына берүүгө даяр элемент аталат). Орун алмашуудагы сүрүлүп чыккан йод кетүүчү группа деп аталат. Углерод атому менен кетүүчү группа ортосундагы байланыштын үзүлүшү, анын ордуна нуклеофиль менен байланышы бир эле мезгилде өткөндүктөн мындай процести макулдашылган процесс деп атоого да болот. Төмөнкү формулаларда S_N2-реакциясынын механизми көрсөтүлөт.



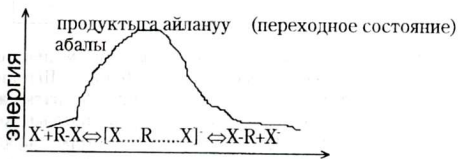
4.1 - сүрөт. S_N2-Орун алмашуу реакциясынын механизми

Реакция жуп электрондуу нуклеофиль (Nu) чабуулду углерод атомунун арка жагынан баштайт. Активдештирилген комплексте углерод атому тригоналдуу бипирамида формасында болот.

Бул схемада жуп электрондуу нуклеофиль Nu- углерод атомуна чабуулу жана кетүүчү группанын байланышынын үзүлүшү көрсөтүлгөн. P-орбиталдардын бири-бирин каптап калуусу активдештирилген комплексте көрсөтүлгөн (пунктирдик линиялар).

Б-каралган реакциянын конкреттүү түрдө көрсөтүлүшү. Жогоруда көрсөтүлгөн реакция орун алмашуу реакциясы деп аталат, себеби нуклеофиль кетүүчү группаны сүрүп чыгарды. Бул жерде активдештирилген комплекс эки бөлүкчөнү пайда кылгандыктан реакция бимолекулярдуу (SN₂) нуклеофильдик орун алмашуу реакциясы деп аталат.

SN₂-нуклеофильдик орун алмашуу реакциясынын механизми төмөнкү шарттарга көз каранды: 1) баштапкы кошулманын (субстраттын) концентрациясынын өзгөрүшү менен реакциянын ылдамдыгына тийгизген таасири (кинетикалык), 2) алкильдик орун басарлардын реакциянын ылдамдыгына таасир этиши, 3) эриткичтин жаратылышынын реакциянын ылдамдыгына таасир этиши. Эгерде макулдашылган процесстеги SN₂ нуклеофильдик анын активдештирилген комплекстик абалынын (переходное состояние) энергетикалык графиги төмөнкүчө болот.



4.2-сүрөт. Реакциянын координаттары. SN₂ реакциянын энергетикалык абалы.

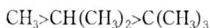
Активдештирилген комплекс продуктыга айлануу убагында пайда болот. SN₂-реакциясынын ылдамдыгы нуклеофильдин жана субстраттын (галоиддик алкилдин) концентрациясына түз пропорционалдуу болот, субстрат боюнча өзүнө биринчи катар, нуклеофиль боюнча өзүнчө, ал эми сумма боюнча - экинчи катардагы реакция деп аталат.

SN₂-реакциясынын ылдамдыгынын теңдемеси төмөнкүчө белгиленет:

$$v = k[R][I]$$

v-реакциянын ылдамдыгы, k- ылдамдыктын константасы,

[RI] жана [I] молярдык концентрациялар, эгерде баштапкы заттын (алкилгалогенид) же нуклеофильдин (иодид-иондун) концентрациясын эки эсеге көбөйтсөк реакциянын ылдамдыгы эки эсеге артат, ал эми компоненти тең эки эселентсек анда реакциянын ылдамдыгы төрт эсеге артат. SN_2 -реакциясында субстраттагы орун басарлардын санына, көлөмүнө жараша, орун алмашуу реакциясынын ылдамдыгы боюнча ар түрдүүчө болот. Субстратта бир алкильдик группасы бар SN_2 -нуклеофильдик орун алмашуу реакциясынын ылдамдыгы эки алкильдик группага караганда тезирээк, эки алкильдик группаныкы үч алкильдик группаныкына караганда көбүрөөк, ал эми үч алкилдик группаныкы жокко эсе болот.



4.1-таблица

Алкилдик группалардын SN_2 орун алмашуу реакциясындагы салыштырмалуу ылдамдыгы

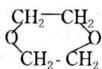
Алкилдик группалар	SN_2 -реакциянын салыштырмалуу ылдамдыгы
- CH_3	30
- CH_2-CH_3	1
- $CH(CH_3)_2$	0,03
- $C(CH_3)_3$	0

Эриткичтин полярдүүлүгүнүн көбөйүшү галоген менен орун алмашуу ылдамдыгын бир нече басаңдатат (Финкель-Штейндил реакциясы). Мунун себебин түшүнүү үчүн эриткичтин субстратка жана активдештирилген комплекске кандай таасир эте тургандыгын көрсө болот. Баштапкы заттагы (субстраттагы) баардык терс заряддар аниондо топтоштурулган жана бул заряддар эриткич менен өз ара аркеттенишип ага ылайыкташтырылган (стабилдештирилген). Ал эми бул абал активдештирилген комплексте терс заряддар галогендин атомунун ортосунда бөлүштүрүлгөн. Ошол себептен эриткичтин активдештирилген комплекске жана баштапкы затка болгон өз ара аракетин бирдей болбойт. Эриткичтин полярдүүлүгүнүн өсүшү менен баштапкы заттын туруктуулугу активдештирилген комплекстикине караганда бир нече даражага көбөйөт, демек бул болсо, активдештирилген комплекс менен баштапкы заттын ортосундагы энергиялар айырмасынын көбөйүшүнө жана энергиянын активдештирилишине алып келет.

Эриткичтин полярдүүлүгүнүн таасири. Мурда SN_2 -реакциясынын механизминин изилдөө водороддук байланышты пайда кылууга жөндөмдүү болгон протондуу эриткичтерде жүргүзүлөр эле. Ал эми, жакынкы мезгилдерде водороддук байланыштарды пайда кылууга

жөндөмсүз диэлектриктердин өткөргүчтүгү жагынан жогору болгон эриткичтерде же башкача айтканда, биполярдык протондуу эриткичтерди пайдалануу, синтез жүргүзүү жана реакциянын механизмдерин үйрөнүүдө жаңы мүмкүнчүлүктөрдү ачып берди. Мурда көнүмүш болгондой эриткичтер болуп этанол, диоксан, спирттин суудагы эритмеси жана ацетон болсо (SN₂ реакциясы үчүн), ал эми азыр диметилсульфоксид (ДМСО), сульфолан, гексаметил фосфотриамид (ГМФТ) жана диметилформаамид (ДМФА), чоң мааниге ээ. Биз төмөн жакта диэлектрик өткөргүчтүгү боюнча бир нече эриткичтерди көрсөтө кетүүнү эп көрдүк.

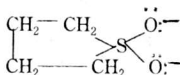
Аларга :



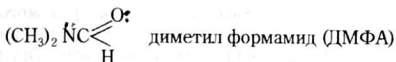
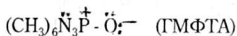
диоксан



диметилсульфоксид (ДМСО)



сульфолан



4.2-таблица

Эриткичтин диэлектриктик өткөргүчтүктөрү (20°С)

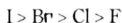
Диэлектрдик өткөргүчтүгү	Кошулмалар	Формуласы	Кайноо температурасы°С
80	Суу	H ₂ O	100
59	Кумурска кислота	HCOOH	100
45	Диметилсульфоксид	(CH ₃) ₂ SO	189
38	N,N-диметил формаамид	(CH ₃) ₂ NCONH	153
25	Ацетон	(CH ₃) ₂ CO	57
24	Этанол	CH ₃ -CH ₂ -OH	78,2
17	Аммиак	NH ₃	-33
6	Уксус кислота	CH ₃ -COOH	118
4	Диэтил эфири	(CH ₃ -CH ₂) ₂ O	35
3	Бензол	C ₆ H ₆	80
2	Гексан	CH ₃ -(CH ₂) ₄ -CH ₃	69
2	Диоксан	O(CH ₂ -CH ₂) ₂ O	101

Нуклеофильдер жана нуклеофильдүүлүк. Жуп электронун берүүгө даяр, электрондук үлүшү аз жерге чабуул жасаган ар кандай атом же атомдор группасы нуклеофиль деп аталат. Эгерде, чабуул водород атомуна жасалса, анда реакция кислоталык негиздик-болуп негизги - нуклеофил боло алат. Ошондуктан нуклеофилдик орун алмашуу

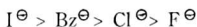
реакциясында бардык нуклеофилдер негиздер жана анын тескерисинче бардык негиздер нуклеофилдер болот. “Нуклеофил” жана “негиз” деген терминдер жана ар түрдүү реакцияларга катышкан бир эле бөлүкчөгө таандык болушу да мүмкүн. Мисалы: S_N_2 -механизми метилбромид менен реакцияга кирип, метанолду пайда кылган гидроксил OH^- иону нуклеофил болот. Бул жерде, метанол менен реакцияга кирип, метилат ионду пайда кылган OH^- иону негиз боло алат. Андыктан, σ электрондордун нуклеофилдик чабуулга катышы абдан сейрек жана кыйынчылыкка дуушар болот. Ал эми атомдо π -электрондордун кармалып турушу σ -электрондорго караганда бошонураак келет, π -электрондордун нуклеофилдик чабуулга жөндөмдүүлүгү көбүрөөк болгондугун байкайсың. Кармалып турган электрондор π -байланышпоочу ашыкча электрондор болот. Ошондуктан нуклеофил катарында чабуулга өтүүчү атом биринчи кезекте өзүнүн байланышпоочу π -электронун пайдаланат. Нуклеофилдик касиеттер боюнча электрондун түрлөрү төмөндөгүдөй катарда турат:

байланышпоочу π -электрондор \gg байланыштыруучу π -электрондор \gg байланышуучу σ -электрондор

Элементтердин мезгилдик системасында группаларда жогорудан төмөн карай элементтердин атомдорунун өлчөмдөрү (размери) көбөйүп барат. Мисалы, галогендик атомдордун радиустарынын өзгөрүшү менен төмөнкүдөй болот.

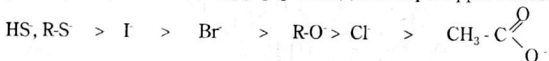


демек, нуклеофилдүүлүк галогендик катарда:



Ушул себептүү R-SH , R-OH жана R-S^- ошондой эле PH_2^- , $-\text{NH}_2^-$ да жакшы нуклеофил болот. Атом өлчөмүнүн нуклеофилдик касиетине тийгизген таасири нуклеофил катарында катышуучу атомдун поляризацияланышына байланыштуу болот. Атомдун поляризацияланышы деп - атомдун сыртындагы электрондук булутчалардын деформацияланышын түшүнөт. Атомдун поляризацияланышы канчалык көп болсо, анын сыртындагы электрондук булутчалардын деформацияланышы да ошончолук жеңил болот. Демек, атомдун поляризацияланышы канчалык көп болсо анын сырткы электрондук булутчалары чабуул коюлуучу углероддун атомундагы топтолгон оң заряды менен ошончолук тез аракеттенген болот. Бирок, кандай атомдор чоң поляризацияланышка ээ деген суроого мындайча жооп берсе болот: өлчөмү чоң болгон атомдордун сырткы электрондору оң заряддалган ядродон алыс жайланышкандыктан бул

электрондордун булутчалары жеңил деформацияланьшат. Андыктан протондуу эриткичте иод аниону I^- бром анионуна Br^- караганда күчтүү нуклеофил болот. Нуклеофилдик катарлардын протондуу эриткичтеринин реакцияга жөндөмдүүлүгүн мындайча көрсөтүүгө болот.

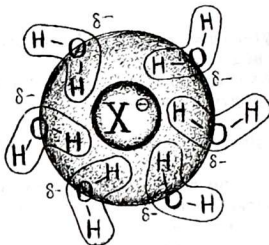


Нуклеофильдик касиетке эриткичтин тийгизген таасири. Азыр эле биз протондуу эриткич боюнча нуклеофилдик катарды $I > Br > Cl$ деп көрсөттүк. Эгерде протондуу эриткичти биполярдуу апротондуу эриткич диаметилформамит менен алмаштырсак, анда нуклеофилдүүлүктүн катарын мындайча көрсөтүүгө болот.



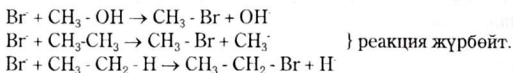
Нуклеофилдүүлүккө эриткичтин көрсөткөн таасирин кандайча түшүнүүгө болот. Бул суроого жооп берүү үчүн эң негизгиси протондуу эриткичте аниондун водороддук байланыштар аркылуу туруктуу абалга келгендигин карап көрүү керек. Көлөмү боюнча анчалык чоң болбогон анион эриткичтин молекуласы менен водороддук байланыштарды пайда кылат. Ушунун натыйжасында алардын энергиясы төмөндөйт. Ал эми көлөмү боюнча чоң аниондордо терс заряддар эриткичтердин жардамсыз эле бөлүштүрүлгөн. Демек, чоң өлчөмдөгү аниондорго караганда кичине өлчөмдөгү аниондорду водороддук байланыштардын жардамы менен туруктуу абалга келтирүүчү ыңгайлуураак экендигин оңой эле байкоого болот. Тилекке каршы, кичине өлчөмдөгү аниондун эриткич менен күчтүү өз ара аракеттениши, аниондук нуклеофилдик касиетин басып коет. Себеби нуклеофилдик касиетке ээ болушу үчүн анын энергия сарптап, эриткичтен бошонушу керек. Көлөмү боюнча чоң анион аз энергия жумшоо менен эриткичтин молекуласынан оңой эле кутулат, ошондуктан, протондуу эриткичтерде чоң аниондор эң күчтүү нуклеофилдер болуп аталышат. Ал эми апротондуу эриткичтерде мисалы (DMF), водороддук байланыштарды пайда кылуучу водород атомдору жок болгондуктан реакциялык чөйрөдө сольватациялык процесс жүрбөйт.

Ошондуктан, апротондуу эриткичтердеги аниондор көлөмү кичине болгону менен эң күчтүү нуклеофилдер боло алышат. Мисалы, Cl^- хлор аниону бром же иод анионуна Br^-, I^- караганда кичине болгондугуна карабастан апротондуу эриткичте күчтүү нуклеофиль болот. Анчалык чоң эмес анион X^- эриткичтин молекуласы менен водороддук байланыштарды пайда кылып, аниондогу терс заряд чоң көлөмдө бөлүштүрүлгөн.

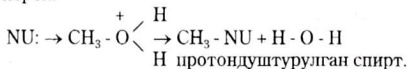


4.3-сүрөт.

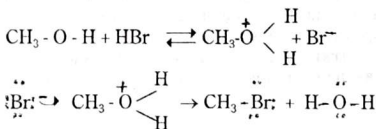
Кетүүчү, алмашуучу группалар. Кээ бир функционалдык группалар эң жакшы кетүүчү (алмашылуучу) группалар болуп эсептелинет. Жакшы кетүүчү группалар молекуланы таштап кетүү менен өздөрү туруктуу ионду, же молекуланы пайда кылат. Ал эми начар кетүүчү группалар туруксуз ионду же молекуланы пайда кылат. Андыктан мындай эреже айтылат: Күчтүү негиздер көбүнчө начар кетүүчү группалар болушат. Аларга: OH^- , NH_2^- , R-O^- , R_2N^- , CH_3^- , H^- жана ошондой эле бромид иону Br^- метанол, этанол менен да реакцияга кирбейт (метилбромидди, этилбромидди пайда кылбайт).



Сууга караганда гидрооксид иону OH^- эң күчтүү негиз болуп саналат. Суу эң жакшы кетүүчү группа болсун үчүн протондоштурулган спирт алуу керек:

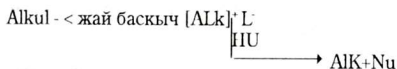


Жогоруда көрсөтүлгөн биринчи реакцияны нейтралдуу, же щелочтуу чөйрөдө жүргүзбөстөн кычкыл чөйрөдө жүргүзүү керек.

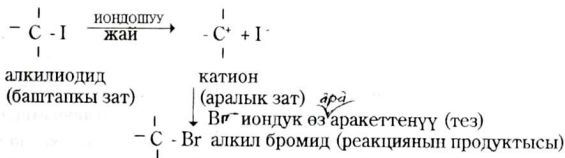


Демек, бул реакциядан биз жакшы негиз жаман кетүүчү группа экендигине ишендик. Ошондой эле буга кошумча начар негиз көбүнчө жакшы кетүүчү группа боло алат.

(S_N) Нуклеофилдик орун алмашуу реакциясынын механизми. Каныккан углеводороддордо, S_N тибине кире турган нуклеофилдик орун алмашуу реакциясынын дагы бир түрү бар. Бул реакциянын механизми S_{N_2} ге карама-каршы болуп баштапкы зат (субстрат) менен продуктынын ортосунда эки активдештирилген комплекс пайда болот. Бул эки комплекс биригип, бир аралык заттын пайда болушуна алып келгендиктен, бардык реакция мономолекулярдуу нуклеофилдик орун алмашуу реакциясы деп аталып, белгиси S_{N_1} болот. S_{N_1} - реакциясы макулдашылбаган процесс болуп эсептелинет. Ошондой эле өзүнчө эки баскычтан турат. Биринчиси эң негизги баскыч болуп, баштапкы зат ионизацияланып иондорго: катиондорго жана анионго өтөт. Экинчи баскычта болсо катион нуклеофил менен өз ара аракеттенишип акыркы затты (продуктыны) пайда кылат реакциянын жалпы түрү:



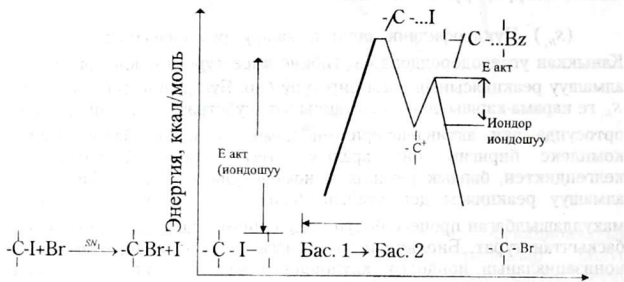
Алкилиодиддин алкилбромидке айлануусундагы S_{N_1} -реакциясынын механизми:



S_{N_1} нуклеофилдик орун алмашуу реакциясын жеткиликтүү түшүнүү үчүн, жогоруда көрсөтүлгөн реакциянын алкилиодиддин алкилбромидке айлануу механизминин энергетикалык абалы менен таанышсак ал төмөнкүчө болот.

1- баскыч энергияга бай, ал эми 2 - баскычта болсо энергия аз жумшалат (продуктынын пайда болушу). Эки баскычтын иондошуу жана иондордун алмашышы (ичинен иондошуу) баскычы абдан кыйынчылык менен жүрөт. Чындыгында, коваленттик байланыштын үзүлүшү, карама - каршы иондордун пайда болушу үчүн энергия сарп кылынса, (1 - баскыч) экинчиден карама - каршы заряддалган иондор жакындашып, жаңы коваленттик байланышты пайда кылууда энергия бөлүнүп чыгарылат (2- баскыч). Бул аталган комплекстин пайда болушу

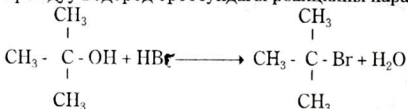
үчүн бир гана бөлүкчө (RI) катышкандыгына байланыштуу, реакция жогоруда көрсөтүлгөндөй мономолекулярдуу деп аталат.



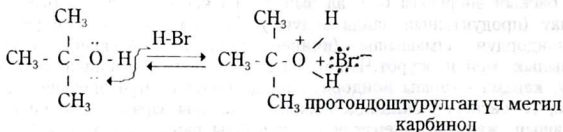
4.4-сүрөт. S_N1 - реакциянын энергетикалык абалы

1 - баскыч - иондук катиондун пайда болушу; 2 - баскыч - катион менен нуклеофилдик өз ара аракеттениши.

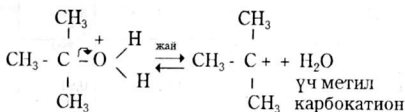
S_N1 - реакциянын механизминде дагы бир мисал: үч метил карбинол менен бромдуу водород ортосундагы реакцияны карап көрөлү:



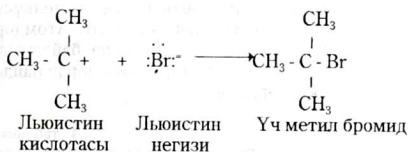
молекулада үч метил радикалдын болушу (үчүнчүлүк спирт), орун алмашуу реакциясынын механизми S_N2 эмес, а S_N1 -механизминде жүрөөрүн көрсөтөт. Реакциянын биринчи баскычында спирт кислота менен протондоштуруу реакциясына катышат. Демек, кислоталык негиздик өз ара аракеттенүү реакциясы болгондуктан, спирт негиздик касиетке ээ болот. бромдуу водород молекуласынын водороддун протону спирттеги кислородго кошулуп аз энергия жумшалгандыктан протондоштуруу реакциясы өтө эле тез жүрөт.



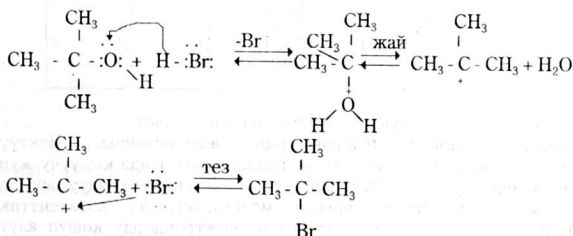
Кийинки баскычта протондоштурулган спиртте иондоштуруунун натыйжасында углерод менен кислороддун ортосундагы байланыш үзүлөт. Оң заряддалган кислород атому углерод атомунан жуп электронду өзүнө тартып алат да натыйжада үч метил карбокатиону жана суу пайда болот. Каптан менен да бул процесс өтө эле жай жүрөт.



Реакциянын акыркы баскычында, үч метил карбокатионго нуклеофил катарында бром аниону чабуул жасап үч метил бромидди пайда кылат. Демек бул реакцияны Льюистин кислотасынын (катион) жана негизинин (анион) өз ара аракеттенишүүсүнүн жыйыштыгы деп кароого да болот.



Акыркы баскычтагы реакциянын жүрүшүндө оң заряддалган углерод атому sp^2 -гибриддик абалдан продуктаны пайда кылуу менен sp^3 гибриддик абалга өтүү. Баскычтар боюнча реакциянын жалпы теңдемеси төмөнкүчө көрсөтүүгө болот.



Физикалык касиеттери. Галогеналкандар органикалык эриткичтерде, спиртте эфирде жакшы эрүүчү, ал эми сууда эрибей турган түссүз заттар болот. Моногалогеналкандардын физикалык касиеттери таблицада көрсөтүлгөн.

Моногалогеналкандардын физикалык касиеттери

Галогено-алкандар	радикалдар					
	метил		этил		пропил	
Алкандар	Кайноо темп. °C	тыгыздыгы d_4^{20}	Кайноо темп. °C	тыгыздыгы d_4^{20}	Кайноо темп. °C	тыгыздыгы d_4^{20}
Фтордуу	-78,6	0,877 /-79°C/	-37,7	0,816 /-37°C/	-2,5	0,782
Хлордуу	-24,2	0,991 /-25°C/	12,2	0,921 /0°C/	46,5	0,912 /10°C/
Бромдуу	3,56	1,732	38,0	1,430	71,0	1,951
Иоддуу	42,5	2,279	72,2	1,993	102,5	1,749

Натыйжада таблицада көрсөтүлгөндөй, ар түрдүү галогеноалкандардын кайноо температурасы жана тыгыздыктары боюнча эң төмөнкүсү фтордук ал эми эң жогоркусу иоддук кошулмалардан турат. Атомдор аралыгынын өсүшү: C-F, C-Cl, C-Br, C-I; бул катар боюнча байланыш энергиясы азайып, ал эми электрондорду бөлүп чыгаруу (иондорду пайда кылуу) касиети жогорку таблицада көрсөтүлгөн.

4.4 - таблица

Галогендердин атомдор аралыгы, байланыш энергиялары жана терс электрдүүлүгү

Галоген	Ядро аралыктары Λ^0 , C-гал	C-гал байланышынын орточо энергиясы КДж/моль	Атомдордун орточо терс электрдүүлүгү
F	1,42	429,24	4,0
Cl	1,77	332,64	3,0
Br	1,91	278,04	2,8
I	2,12	220,08	2,5

Демек, эң терс электрдүүлүкө фтор, эң начары иод болот.

Углерод галоген байланыштын жаратылышы. Чектүү углеводороддордо этанда коваленттик байланышты пайда кылуучу жуп электрон углероддун эки атомунун ортосунда симметриялуу абалда жайланышкан. Галогеноалкандардын молекуласы да коваленттик байланышка ээ. Бирок, галоген атомдору электрондорду кошуп алуу жогорку терс электрдүүлүк касиеттеринин негизинде коваленттик жуп электрон галоген атомуна карай жылышкан (поляризацияланган) абалда болот. Ушунун натыйжасында, углерод атомунда электрондук булутчалардын аз үлүшү δ^+ , ал эми галоген атомунда электрондук

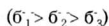
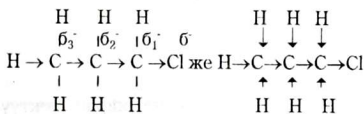
булутчалардын көп үлүшү δ^- пайда болот. Бул кубулуш, коваленттик байланыштын жылышы (поляризацияланышы) деп аталып, иондук жана коваленттик байланыштын орточо абалын ээлейт. Коваленттик байланыштагы оң жана терс заряддардын оордук борборлору дал келбегендиктен поляризацияланган коваленттик байланыштар дипольдук моменттерге ээ болушат (4.5-таблица).

4.5 - таблица

Галогеналкандардагы C-гал байланыштарынын дипольдук моменттери

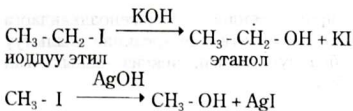
Байланыштар	Дипольдук моменттер боюнча (Д)
C - C (этанда)	0
C - F	1,4
C - Cl	1,5
C - Br	1,4
C - I	1,2

C - гал коваленттик электрондордун галоген атомун карай жылышы жанаша жайланышкан C-C, C-H байланышындагы жуп электрондордун галогенди карай жылышына таасирин тийгизет. Галоген атомунун бул таасири чынжырдагы байланыштар боюнча таркалыш, чынжыр өскөн сайын азайып барат.

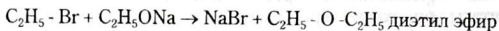


Атомдордун молекуладагы жогоруда көрсөтүлгөндөй бири-бирине таасир этиши индукциялык натыйжа деп аталып I тамгасы менен белгиленет. Электрондордун атом, же атомдор группаларын карай жылышуу абалына жараша индукциялык натыйжанын (I) багыты оң (+I) же терс (-I) болот.

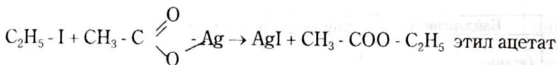
Химиялык касиеттери. Орун алмашуу реакциясы. Галогеналкандарга жегичтердин суудагы эритмесин, же нымдуу күмүш окисин жылытуу аркылуу таасир эткенде спирттер пайда болот:



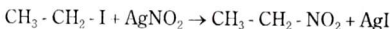
Галогеноалкандар алкогайттар менен өз ара аракеттенишип жөнөкөй эфирлерди пайда кылат.



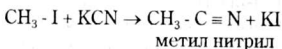
Бир негиздүү карбон кислотасынын туздарына галогеноалкандарды таасир эткенде татаал эфирлер пайда болот



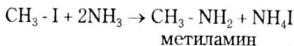
Күмүш нитрити галогеноалкандарды нитрокошулмаларга айландырат:



Галогеноалкандарга циан туздарын таасир этсе нитрилдер пайда болот,

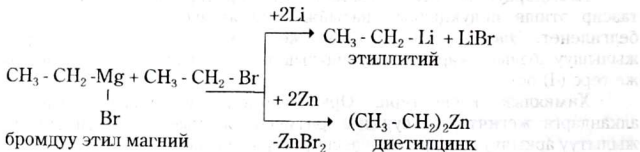


Аммиак, галогеноалкандардын алкинаминдерге айлантат:

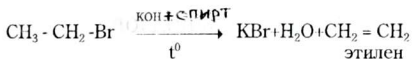


Галогеноалкандар натрий металлы менен реакцияга кирип чектүү углеводородду пайда кылат.

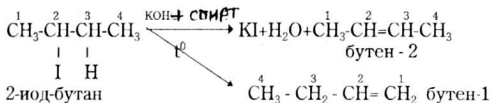
Суусуздандырылган цинк, магний жана литий менен реакцияга кирип, металлоорганикалык кошулмаларды пайда кылат:



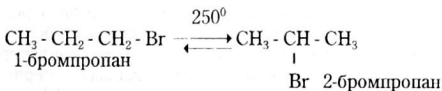
Ажыроо реакциясы /дегидрогалогендөө/. Галогеноалкандарга жегичтердин спиртдеги эритмесин таасир эткенде (реакция жылытуу менен жүрөт) галогеноводород бөлүнүп чыгып, чексиз -каныкпаган этилендик углеводороддор пайда болот:



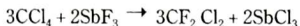
Чынжырдын түзүлүшүнө галоген атомунун ордуна байланыштуу галогеноводороддун бөлүнүп чыгышы Зайцевдин эрежеси боюнча жүрөт. Анда галоген атому водород атомуна жарды болгон углерод атомуна бөлүнөт дейт:



Галогеноалкандардын изомеризация реакциясы. Галогеноалкандар комнаттык температурада туруктуу келишет, эгерде аларды 250⁰C температурада кайнатканда изомерлердин аралашмасы пайда болот (1907 - жылы А.Е. Фаворский).

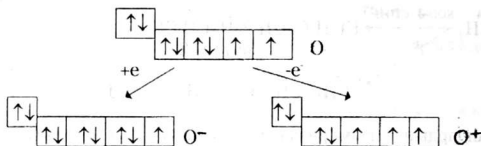


Колдонулушу. Галогеноалкандар синтез ишинде кеңири колдонулат. Мисалы, хлоропрен синтетикалык каучукту алууда колдонулат. Ошондой эле, моно-, ди- же полигалогеноалкандар эң жакшы эриткич катарында медицинада фармакологиялык өндүрүштөрүндө кеңири колдонулат. Мисалы, хлордуу этил майда хирургиялык операцияларды жасоодо да ошондой эле хлороформ CHCl₃ оор операцияларда наркоз катарында колдонулат. Иодоформ CHI₃ дезинфекция иштеринде, дифтордихлор метан (фреон-12 CF₂-Cl₂) күйгүч эмес, уулулугу жана дат баскычтыгы ж.б. иштерге таасири болгондуктан техникада муздаткыч аппараттарында холодорсагент катарында кеңири колдонулат.



5. ЧЕКТҮҮ КАНЫККАН СПИРТТЕР. АЛКАНОЛДОР

Органикалык кошулмаларда кислород атому көбүнчө эки валенттүү болуп, бирок, бир электронду өзүнө кошуп алат да терс заряддалган бир валентүүлүккө же бир электронун өткөрүп берип оң заряддалган үч валентүүлүккө ээ болушу да мүмкүн (5.1-сүрөт).



5.1-сүрөт. Кислороддун валентүүлүк абалы.

Чектүү углеводороддордун молекуласынан бир же бир нече водород атомдорун гидрокычкыл -ОН группасы менен орун алмаштырса, анда жаңы органикалык кошулмалар классы спирттер пайда болот. Молекуладагы гидрокычкыл группаларынын санына жараша спирттер бир - эки-үч жана көп атомдуу болушу менен айырмаланат. Эгерде, спирттик гидрокычкыл группасы биринчилик углерод атому (-CH₂OH) менен байлашып турса - биринчилик, экинчилик углерод атому менен байланышса (>CH-OH)-экинчилик, ал эми үчүнчүлүк углерод атому менен байланышса (C-OH) үчүнчүлүк спирттер деп аталышат. Мисалы:

CH₃ - OH метил спирт

CH₃ - CH₂-OH этил спирт

CH₃ - CH - OH изопропил спирт (экинчилик спирт)

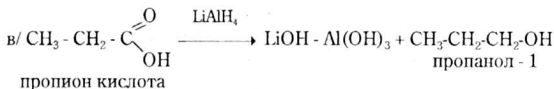
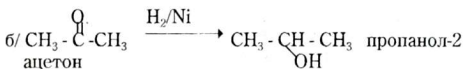
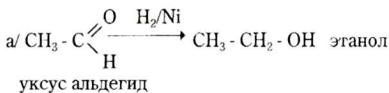


CH₃ - C - OH үч метил карбинол
(үчүнчүлүк спирт)

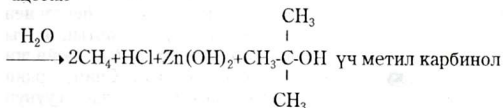
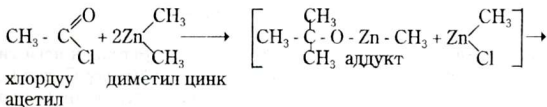


Спирттердин изомериясы, номенклатурасы. Спирттердин атын атоодо үч номенклатура колдонулат. Тарыхый, рационалдык жана систематикалык же ЮПАК номенклатурасы. Спирттерди тарыхый номенклатура боюнча атын атоодо углеводороддук радикалдын атына спирт деген сөздү кошуп аташат(5.1-таблица). Ал эми рационалдык номенклатура боюнча спирттердин атын атоодо метил спирти карбинол

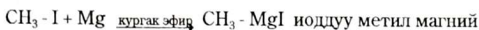
3. Альдегиддерди жана кетондорду катализаторлор никельдин, платинанын жана палладийдин катышуусунда водород менен калыбына келтирилгенде спирттер алынат.

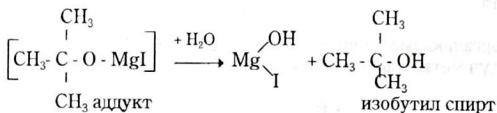
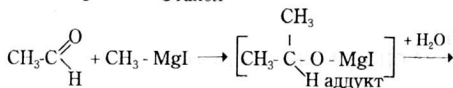
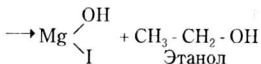
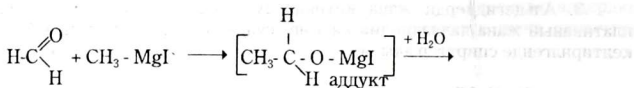


4.Металлоорганикалык синтез, 1864-жылы А. М. Бутлеров үчүнчүлүк спирт үч метил карбонолду төмөнкүчө синтездеген:

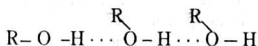


Кийинчерээк бул реакцияны бир аз өзгөртүү менен А.М.Бутлеровдун окуучулары А. М. Зайцев жана Е.Е. Вагнер улантышкан. Бирок, бул реакциянын бир кыйынчылык жери реакция абасыз мейкиндикте (вакуумда) жүргүзүлгөн. Эгерде чөйрөгө аба же ным кирген болсо реакция жарылуу коркунучуна дуушар болгон. Ошондуктан 1900-ж Француз химиктери Ф.Барье, Гриньяр тарабынан кургак эфир чөйрөсүндө реакцияны жүргүзүү менен эң жөнөкөй жолу табылган. Андыктан моногалоиддик алкилдерге магний металлын кургак эфир чөйрөсүндө таасир эткенде алкил магнийгалогенид пайда болот (бул кошулманы азыркы кезде Гриньяр реактиви деп аташат).

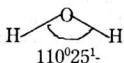




Физикалык касиеттери. Чектүү бир атомдуу спирттердин негизги физикалык касиеттери 5.2-таблицада көрсөтүлгөндөй төмөнкү C₁ ден C₃ чейинки спирттер суу менен ар кандай катышта аралашат, ал эми C₄ төн C₁₀ чейинки спирттер сууда начар эришет, жогоркулары сууда негизинен эрибейт. C₄ ке чейинки спирттер мүнөздүү жытка ээ, C₄ - тартып жыты жагымсыз, жогору спирттер жытсыз. Спирттердин C₁₁ чейинки гомологдору суюк, жогоркулары катуу заттар болушат. Спирттердин салыштырмалуу жогорку кайноо температурага ээ болушу, суунун молекуласы сыяктуу ассоциациялык абалга ээ болушат.



Спирттерде C-O-H байланыштарынын багыты боюнча валенттүүлүк бурчу 110°25'га барабар.



Нормалдуу түзүлүштөгү биринчилик спирттердин физикалык касиеттери

Спирттердин аттары	Формуласы	Температура ⁰ С		Тыгыздыгы
		Эрүү	кайноо	Д ₄ ²⁰
Метил спирти	CH ₃ - OH	-97,7	64,7	0,792
Этил спирти	CH ₃ -CH ₂ -OH	-114,5	78,3	0,789
Проил спирти	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -OH	-126,1	97,2	0,804
Бутил спирти	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -OH	-89,8	117,7	0,810
Неопентил с-ти	CH ₃ -(CH ₂) ₃ -CH ₂ -OH	-78,8	138,1	0,814
Децил спирти	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -CH ₂ -OH	6,0	231,0	0,829

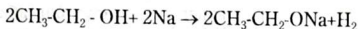
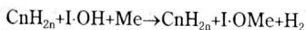
Углерод атомуна караганда (2,5) кислород атомунун электронго көп жакындыгы болгондунтан (3,5) ортосундагы байланыш (C-O) поляризацияланган, башкача айтканда гидрокычкыл группа терс индукциялык натыйжага (-I) ээ. Гидрокычкыл группасынын абалына жараша спирттердин эрүү, кайноо температурасы ар кандай болушу да мүмкүн.

Муну: CH₃-OH > C-CH₂-C > C- $\overset{\text{OH}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}$ -C көрсөк болот.

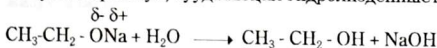
Эгерде -OH группасы кош же үчтүк байланыштагы п-электрондор менен өз ара аракеттенген абалда болсо, анда гидрокычкыл группасы нуклеофилдик орун басардык касиетине ээ болот.

Химиялык касиеттери. Спирттердин химиялык касиеттери молекуладагы гидрокычкыл группасына негизделген.

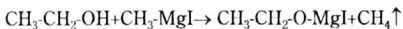
1.Алкоголяттардын пайда болушу жана касиеттери. Гидрокычкыл группасындагы водород атому металлдар менен орун алмашып жалпысынан алкоголяттар деп аталган кошулманы пайда кылат. Реакциянын жүрүшүнүн жалпы схемасы мындайча белгиленет:



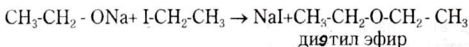
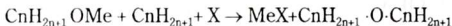
Спирттер абдан начар кислоталар болушат. Алсак суунун иондошуу константасы $1 \cdot 10^{-16}$ болсо спирттердики $1 \cdot 10^{-18}$ барабар. Бул болсо спирттер суудан да начар кислоталык касиетке ээ дегендикке жатат. Ошондуктан, шөлочтуу металлдардын алкоголяттары иондук кошулмалар болуп, сууда жеңил гидролизденишет.



Жогорку спирттер жылытуу аркылуу гана алкоголяттарды пайда кылат. Спирттер магний органикалык кошулмалар менен реакцияга кирип, алкоголяттарды жана чектүү углеводороддорду пайда кылат.



Бул реакция спирттеги гидрокычкыл группасынын сандык анализи үчүн аныктоодо колдонулат (Церевитинов-Чугаевдин реакциясы). Алкоголяттар галоиддик алкилдер менен реакцияга кирип, жөнөкөй эфирлерди пайда кылат.



Алкоксид анион гидрокычкыл ионуна караганда водород ионун толук байланыштырыш начар диссоциалана турган спирттин молекуласын пайда кылат. Ошондуктан, шелочтуу металлдардын алкоксиддери натрий же калий гидрокычкылдарына караганда күчтүү негиздер болушат.

Айрыкча начар диссоциациялануучу үчүнчүлүк спирттин алкоголяты эң күчтүү негиз болот да $(\text{CH}_3)_3\text{CONa}$ менен белгиленет. Лаури жана Бренстед боюнча протон берүүчү бардык заттар кислоталар ал эми протон кабыл алуучулар негиздер болушат.

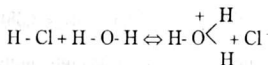


Ал эми Льюис боюнча электрон жетишпеген бардык кошулмалар кислоталар, өзгөчө электрону бар негиздерден болушат. Бул жерде эки түшүнүк бири-бирине карама-каршы болуп жатат бирок, бул эки түшүнүктү бирдей мааниде пайдалана берсе да болот. Мисалы Льюистин кислотасы деп аталган BF_3 , ZnCl_2 , AlCl_3 , R_3C^+ (карбоний иондору) Лаури - Бренстед боюнча кислоталар эмес. Тескерисинче, Льюистин аныктамасы боюнча суу жана бардык калган протондуу кислоталар электрондордун жетишсиздиги байкалбагандыктан кислоталар эмес. Кислоталык негиздик мүнөз молекулалардын заряддарынын белгилүү бир абалдары менен байланышкан эмес (H-Cl , $\text{H}^+\text{-NH}_3$, H-O , H-C) кислоталык күчтөрүн салыштырганда. Кислота жана негиз деген түшүнүк бири-бирине салыштырмалуу абалда гана болот. Кислоталык касиетти негиздин катышуусунда гана аныкталат, тескерисинче, негиздик мүнөз кислотанын катышуусунда байкалат.



Кислота I негиз II \leftrightarrow кислота II + негиз I

Теңдемеде көрсөтүлгөндөй кислота жана негиз деген түшүнүк бири-бири менен тыгыз байланышкан. Мисалы, газ абалындагы хлордуу водород али кислота эмес, ал суунун катышуусунда гана кислота болушу мүмкүн.



A-H кислотанын кислоталуулугу реакциянын тең салмактуулугунун туруктуулугу менен туюнтулат $K_a^1 = \frac{[BH][A^-]}{[AH][B]}$

Демек, диссоциация туруктуулугу жана A-H кислотасынын кислоталык күчү берилген система үчүн туруктуу мааниге ээ. Ал эми бул сандык маани негизинен негиздик күчүнө көз каранды болот. Кислотанын суудагы диссоциацияланыш теңдемесин ала турган болсок:

$$K_a^1 = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[AH][H_2O]}$$

Сунун концентрациясы туруктуу калгандыктан (55,5 мол/л), тең салмактуулуктун туруктуулугуна кошо турган болсок, анда кислотанын шарттуу туруктуулугун алабыз:

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[AH]}$$

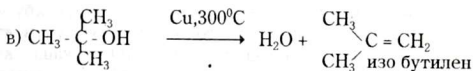
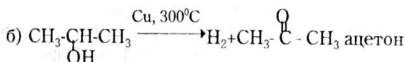
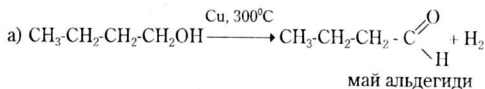
Кислотанын туруктуулугунун тескери логорифмасы pH маанисине калий окшош келип диссоциация экспоненти деп аталат.

$$-\log K_a \equiv pK_a$$

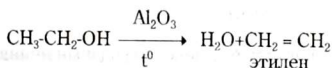
Диссоциациянын экспоненти канчалык аз болсо, кошулмалардын кислоталык күчү ошончолук күчтүү болору шексиз. Негиздер үчүн да ушуга окшош эле негиздердин диссоциация экспонентин pK киргизүүгө болот. Суудагы эритмеде кислота жана негиз бири-бири менен суунун иондошуу туруктуулугу аркылуу байланышкандыктан төмөнкүчө жазууга болот:

Арийне реакция кайталанма болуп саналат, себеби, бөлүнүп чыккан суунун санынын өсүшү менен тең салмактуулук тескери багытка, кислота жана спиртке ажырап кетет. Тең салмактуулукту, эфирди пайда кылуу жагына жылдыруу үчүн реакциялык чөйрөдөн сууну тартып алыш туруу керек (сууну тартып алгыч катарында коюлтулган күкүрт кислотасы иштетилет реакциянын эфирди пайда кылуу жагына жылышы этерификация реакциясы деп аталат, ал эми реакциянын тескери багытка жылышы гидролиз же көбүрүү реакциясы деп аталат. Этерификация реакциясы кезинде суунун молекуласы кислотадан гидрокычкыл OH группасынан спирттен водород атомуна пайда болот (тескерисинче эмес) бул атайын эксперимент жолу менен тамга басылган кислород атому (O^{18} изотобу) аркылуу текшерилгендиги белгилүү.

4. Дегидрлөө реакциясы. Буу абалындагы биринчилик же экинчилик спирттерди жогорку температурада $280-380^{\circ}\text{C}$ жылытылган жез катализаторлорунун үстүнөн өткөргөн кезде водород ажырап чыгып, альдегиддер же кетондор пайда болот (үчүнчүлүк спирттер бул шартта алкендерге айланат).

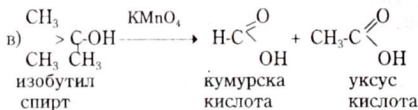
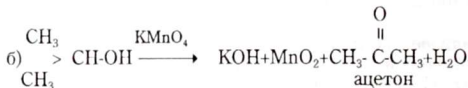
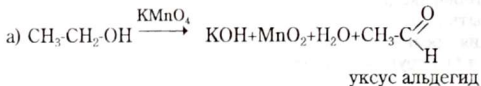
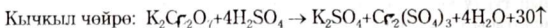
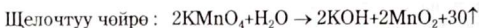


5. Спирттердин буусун жогорку температурада алюминий оксиди аркылуу өткөргөндө суу ажырап чыгып алкендер пайда болот.



6. Окистенүү реакциясы. Спирттерди суюк фазада кычкылдандыруу жолу альдегиддерди, кетондорду алууда жана спирттердин түзүлүшүн аныктоодо кеңири колдонулат. Биринчилик спирттер кычкылданганда альдегиддер, экинчилик - кетондор, ал эми үчүнчүлүк спирттер кычкылданганда углерод скелетинин бузулушу

менен карбон кислоталарынын аралашмалары пайда болот. Кычкылдануу суюк фазасында төмөнкүчө реакция жүрөт:



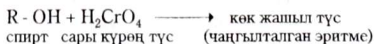
Газ абалындагы спирттердин абадагы кислород менен кычкылдануусу катализатордун катышуусу менен жүрөт.

Спирттерге химиялык анализ. Спирттерге химиялык анализ жүргүзүү үчүн негизинен эки суроого жооп берүү керек. Алар:

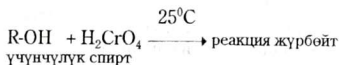
1. Берилген зат спирт экендигин аныктоо. 2. Эгерде спирт болсо, ал кайсы түрүнө - биринчиликби - экинчиликби же үчүнчүлүкбү ушуну аныктап алуу эң зарыл. Биринчи суроого жооп берүү үчүн түстүү реакциядан башташат. Хром ангидридинин (CrO_3) жана күкүрт кислотасынын суудагы эритмесин колдонушат. Мында сары-күрөң түстөгү эритмеде хром кислотасы болот:



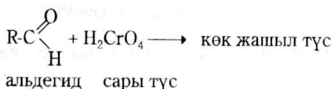
Биринчилик, экинчилик спирттер бир нече секунданын ичинде бул эритме менен аракеттенишип, эритме чаңгылтанып, сары-күрөң түстөн көк-жашыл түскө өтүп кетерин байкайбыз.



Үчүнчүлүк спирттер мындай түстүү реакцияны беришет, анткени, хромовая кислота менен кычкылданышпайт.



Мына ушул реакциянын жардамы менен биринчилик, экинчилик спирттерди алкендерден жана алкиндерден айырмалоого болот. Тилекке каршы, бул жол универсалдуу жол эмес, бул реакция кээде альдегиддерге да берет:



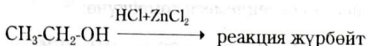
Спирттердин аралашмасында (биринчилик - экинчилик, үчүнчүлүк) төрт хлордуу углероддун эритмесиндеги (CCl_4) бром суунун сары түсү түссүздөнбөйт. Ушул реакциянын негизинде спирттерди алкендерден, алкиндерден айрымалап ала болот.

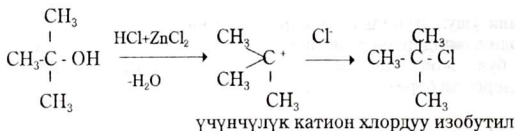
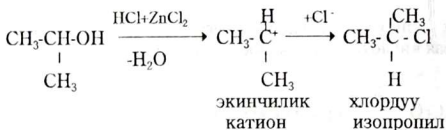
Спирттер HI жана HBr менен эң жеңил реакцияга кирет. Натыйжада сууну бөлүп чыгаруу менен галогеналкандар пайда болот. Хлордуу водород (HCl) жогорку галогеноводороддорго караганда начар кислота болуп саналгандыктан Cl^- аниону I^- же Br^- аниондоруна караганда нуклеофилдик касиети начар. Ушуга байланыштуу хлордуу водород кислотасын спирттерди аныктоодо (биринчилик, экинчилик же үчүнчүлүк) пайдаланууга да болот. Лукастын реагенти деп аталган коюлтулган туз кислотасынын жана суусуз хлордуу цинктин аралашмасын спирттерге таасир этишинен төмөнкүлөрдү байкоого болот.

Үчүнчүлүк спирт: реакцияга көз ачып жумганча киргендиктен жылуулук бөлүнүп чыгуу менен эки катмар пайда болуп, май сыяктуу зат бөлүнүп чыгат.

Экинчилик спирт: Реакция 5 минута аралыгында жүрүп эритмеде жогоркудай эле май сыяктуу зат бир аз кечигүү менен пайда болот.

Биринчилик спирт: Реакция жүрбөйт. Реакциянын жыйындысы болуп, галогеноалкандардын пайда болушу саналат.



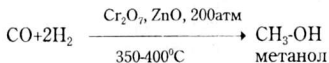


Лукастын реактивине спирттердин реакциясынын ылдам кириши төмөнкү тартипте жүрөт.

Үчүнчүлүк спирт > экинчилик спирт > биринчилик спирт

Жогоруда көрсөтүлгөн реакция кезинде бөлүнүп чыккан май сыяктуу зат алкыл хлорид (галогеналкан) болот.

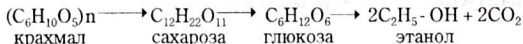
Негизги өкүлдөрү. Метил спирти (метанол же жыгач спирти). Метанол 1923 - жылга чейин жыгачты кургак буулантуу жолу менен алынып келинген. Ошондуктан жыгач спирти деп аталат. Азыркы кезде метанолдун 90 проценти углерод оксин калыбына келтирүү аркылуу алынат. Катализатор катарында хромдун, Цинк окистери 350-400°C температура, 200 атм. басым колдонулат.

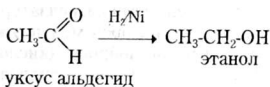


Метанол кайноо температурасы 68°C болгон түссүз суюктук. Метанол негизинен эң жакшы эриткич (лактарды, формалинди даярдоо үчүн) катарында колдонулат. Метанол организм үчүн абдан уу зат, ал борбордук нерв системасына таасир этип кишини сокур кылат.

Этил спирти. Этанол же вино спирти. Вино спирти денатурациялоого жана диметил - сульфатты синтездөөдө колдонулат. Этанол кайноо температурасы 78,2°C болгон жагымдуу жыты бар түссүз суюктук, этанол негизинен эки жол менен алынат.

1. Крахмалы бар заттарды биологиялык ачытуу жана синтездик жол менен алат. ачуу процессинин теңдемеси төмөнкүчө:

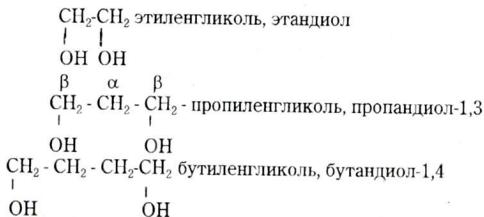




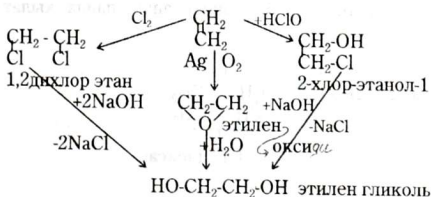
Этанол эриткич катарында, тамак өнөр жайында жапа техникалык иштерде колдонулат (синтездик каучукту алууда бутадиен-1,3 синтездөөдө жумшпалат). Жогорку (катуу) спирттерден цетил спирти $\text{C}_{16}\text{H}_{33}-\text{OH}$ татаал эфир катарында спермацеттин составында кездешет. Мирицил спирти $\text{C}_{30}\text{H}_{61}-\text{OH}$ татаал эфирлер формасында арынын жана жаратылыш момдорунун составында кездешет.

5.1. Эки атомдуу спирттер. Гликолдор

Составында эки гидрокычкыл (-OH) группасы бар кошулмалар эки атомдуу спирттер гликолдор (грекче - таттуу) деп аталат.

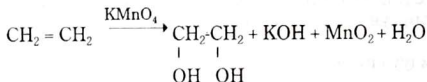


Систематикалык номенклатура боюнча эки атомдуу спирттер диолдор деп аталат. Молекулада углерод атомунун санына жараша чектүү углеводороддордун аты берилет да, ага диол деген сөздү кошуп аташат. Гидрокычкыл -OH группаларынын орду сандар аркылуу белгиленет. Гликолдорду алууда бир атомдуу спирттерди синтездегендей эле жолдор колдонулат, ошондой болсо да өндүрүштө гликолдор атайын жолдор менен төмөнкүчө синтезделет:

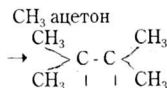
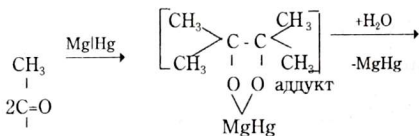


Баштапкы сырьё болуп эсептелген этилен газын катализатор болуп кызмат кылган күмүш сеткасы (Ag) аркылуу кислород менен өткөргөн кезде этилендин окиси пайда болот. Кычкыл чөйрөдө (кислотанын катышуусунда) этилендин окисин суу менен гидролиздеп, этиленгликолду алышат. Этиленгликолду дихлор этанды же 2-хлор-этанол-1ди (хлоргидринди) щелочтуу чөйрөдө гидролиздөө аркылуу алса да болот.

Эгерде этиленди щелочтуу чөйрөдө KMnO_4 менен кычкылдандырганда (Вагнер реакциясы) этиленгликоль алынат.

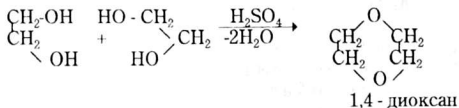


3. Ацетонго сымаптын магний амальгамасын таасир этүүдөн пинаконду алышат.

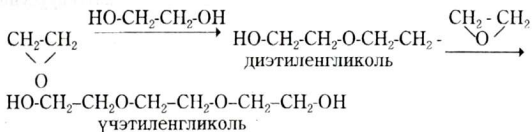


ОН ОН пинакон (2,3-диметил бутандиол - 2,3).

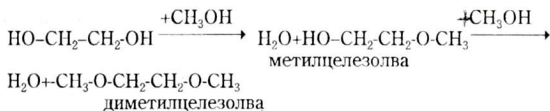
Химиялык касиеттери боюнча диолдор бир атомдуу спирттер кандай реакцияларга катышса, ошондой эле реакцияларга катышып, кошулмаларды пайда кылат, бирок эки гидрокычкыл -ОН группасы болгондуктан эки эселенген түрдө реакцияга катышат. Диолдор бир атомдуу спирттерден өзгөчөлөнүп төмөнкү химиялык реакцияларга катышат. Этиленгликолду бир аз санда коюлтулган күкүрт кислотасынын катышуусунда жылыткан кезде сууну бөлүп чыгарып, шакекчеленген ди этилен эфирын же 1,4-диоксанды пайда кылат (Фаворскийдин реакциясы):



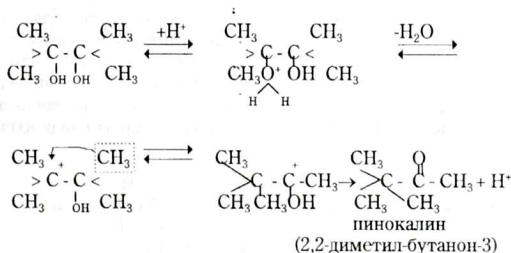
1,4 - Диоксан эң жакшы эриткич, ошондой эле ал органикалык жана органикалык эмес заттар менен молекулярдык кошулмаларды пайда кылат. Катализаторлордун катышуусунда этилен окисин этиленгликоль менен жылыткан кезде илешкек келген суюктук полиэтилен спирти пайда болот:



Этиленгликолду бир атомдуу спирттер менен кычкыл чөйрөдө жылыткан кезде анын кычкыл жана орто жөнөкөй эфири целлозолвалар пайда болот:

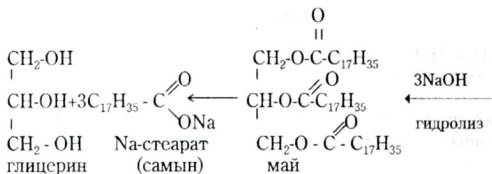


Целлозолвалар - чайырлар, боек заттар, пластификаторлор жана целлюлозанын эфирлери үчүн эң жакшы эриткич болуп саналат. Диолдордон айрыкча пинокон кычкыл чөйрөдө аксонийдик кошулманы пайда кылып, кычкыл катализаторлордун таасиринде суу бөлүп чыгарып карбокатион пайда болот. Бир метил радикалы карбокатионго изомеризацияланып эң акыркы продукты -кетон пинокалинди пайда кылат. Иондук түрдө жүрүүчү бул реакциянын механизми өз учурунда А.М.Бутлеров тарабынан аныкталып, пинокалин кайра топтоштуруу реакциясы деп аталып калган.

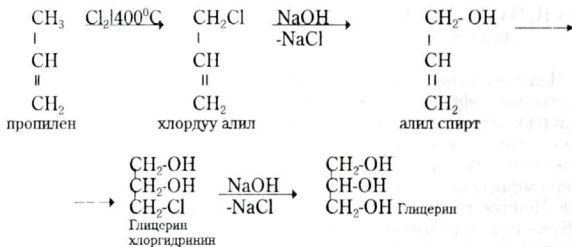


5.2. Үч атомдуу спирттер. Глицериндер

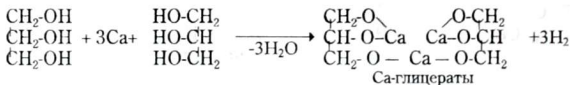
Үч атомдуу спирттердин жөнөкөй өкүлү глицерин (1,2,3 - пропантриол) 1779 - жылы Швед химиги К. Шееле тарабынан ачылган. Глицерин татаал эфир түрүндө жаныбарлар менен өсүмдүктөр майынын составында кездешет. Майларды катализаторлордун катышуусунда гидролиздеген кезде алынат да, ал мындайча жүрөт:



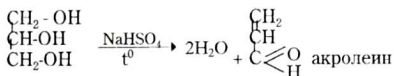
Ал эми техникада глицерин пропиленден төмөнкүчө жол менен алынат.



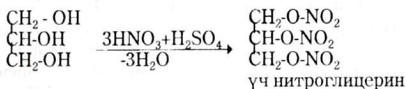
Глицерин кайноо температурасы 290°C болгон таттуу даамдуу, сууда жакшы эрүүчү, эфирде ээрибеген май сыяктуу илешкек келген суюктук. Глицерин молекуласында үч гидроксильдик группа болгондуктан химиялык касиети жагынан бир атомдуу спирттерге караганда кислоталык күчү жогору болот. ($K_a \approx 7 \cdot 10^{-15}$) да щелочтуу металлдар жана алардын оксиддери менен глицераттарды пайда кылат. Мисалы:



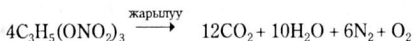
Глицеринди суусун тартып алуучу заттардын катышуусунда жогорку температурада кайнатканда чексиз каныкпаган альдегид - акрил альдегиди (акроленн) пайда болот.



Техникада глицериндин азот кислотасы менен болгон толук эфири - үч нитроглицерин чоң мааниге ээ. Тыгыздыгы 1,601 болгон бул май сыяктуу суюктук техникада жарылгыч заттарды - динамитти алууда колдонулат.

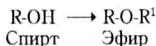


Үч нитроглицерин силкинүүдөн, түртүлүүдөн эң чоң күч менен жарылуучу зат, 75 пайызы үч нитроглицеринден жана 25 пайызы инфузор топурагынан (же кумдан) аралаштырып, жуурулуп жасалган ар түрдүү формадагы (детонация коюлуп жасалган) абалы динамит деп аталып, согуш жана жардыруу иштеринде кеңири колдонулат. Жарылуу кезинде чоң көлөмдөгү ысытылган газдар бөлүнүп чыгат.

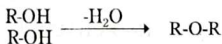


5.3. Жөнөкөй эфирлер

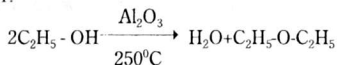
Жөнөкөй эфирлер деп чектүү спирттердин молекуласындагы гидрокычкыл -ОН группасынын водород атомунун радикалдар менен орун алмашкан продуктысын айтабыз.



Спирттердин молекуласынан сууну бөлүп чыгаруу менен жөнөкөй эфирлерди пайда кылгандыктан спирттердин ангидриддери деп да аташат.

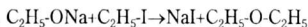


Азыркы кезде техникда спирттен сууну алуу башка жол менен да же, айтсак катализаторлордун жардамы аркасында жүргүзүлөт. Андыктан спирттин буусун 250°C да алюминий оксиди аркылуу Al_2O_3 өткөрүүгө болот.



Жөнөкөй эфирлерди алуунун экинчи жолу жөнүндө айта турган болсок алкоголяттарга галогендик алкилдерди таасир этүү менен алынышы болот. Ал натрий этилатына иоддуу этилди таасир этип диэтил эфирин алышат.

Көрсөтүлгөн - реакция негизинен лабораторияда гана колдонулат.



Физикалык касиеттери. Жөнөкөй эфирлердин биринчи эки өкүлү диметил эфири $\text{CH}_3 - \text{O} - \text{CH}_3$ жана метил этил эфири $\text{CH}_3 - \text{O} - \text{C}_2\text{H}_5$ кадимки температурада газ абалында болот. Диэтил эфиринен тартып кайноо температурасы ар кандай болгон суюк заттар (5.3.1-таблица).

5.3.1-таблица

Кээ бир жөнөкөй эфирлердин физикалык касиеттери

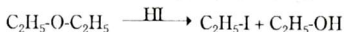
Аттары	Эмпирик формуласы	түзүлүшү	кайноо температура	тыгыздыгы D_4^{20}
диметил эфири	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	$\text{CH}_3 - \text{OCH}_3$	-23,6	2,09
диэтил эфири	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	34,6	0,714

Химиялык касиеттери. Жөнөкөй эфирлер спиртгерге жана татаал эфирлерге караганда химиялык жактан туруктуу келишет. Кадимки температурада натрий металлы жөнөкөй эфирлерге таасир этпейт. Андыктан эфирлердин составынан сууну тартып алып, эфирлерди кургатуу максатында кургак эфирди алуу үчүн натрий металлын пайдаланышат. Ал татаал эфирлерден айрымаланып жөнөкөй эфирлер сууда гидролизге учурабайт. Ошондой эле жөнөкөй эфирлерге целочтор (жегичтер) да таасир эте алышпайт. Кислоталардын кээ бирлери гана айтсак коюулатылган күкүрт кислотасы жана иоддуу водород кислотасы жөнөкөй эфирлерди ажыратып жиберет.

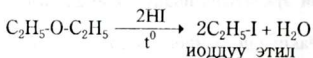
1. Коюулатылган (негизинен олеум) күкүрт кислотасы жөнөкөй эфирлердин буусун жутуп, аларды татаал эфирге жана спиртке ажыратып жиберет:



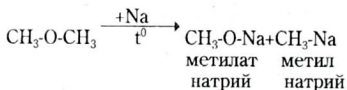
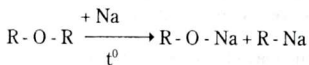
2. Коюулатылган йоддуу водород кислотасы жөнөкөй эфирлерди белгилүү температурада (18⁰C) галогендик алкилге жана спиртке ажыратып жиберет.



Ал эми жылытылган кезде бул реакция эки молекула галоиддик алкилди пайда кылат.



3. Натрий металлы кадимки температурада эфирлерге таасир этпестиги жогоруда айтылды. Бирок жылытууда жөнөкөй эфирлер ажырап, алкогольтты жана натрий органикалык кошулмаларды пайда кыларып П.П. Шарыгин көрсөткөн (1905-ж).



4. Туз пайда кылуу касиети. Жөнөкөй эфирлерге коюулатылган кислоталарды таасир эткенде эң мурда туз сыяктуу кошулмаларды орун алмашкан оксонийлерди пайда кылат.



Бул жерде кислород менен водороддун ортосундагы жаңы коваленттик байланыш донордук-акцептордук болуп кислород атому өзүнүн ашыкча жуп электронун водород протонуна берет (донор), ал эми водород протону кислород атомунан жуп электронду кабыл алат (акцептор). Демек, бул жерде кислород атому үч коваленттик байланышка ээ болот. Оксонийдик комплекстүү ион хлор атомунун аниону менен иондук түрдө электроваленттик байланышка ээ. Жөнөкөй эфирлердин туз сыяктуу оксонийдик кошулмаларынын жаратылышы аммоний туздарынын жаратылышына толук окшоштугу менен өзгөчөлөнөт.

Бирок, бул оксонийдик кошулмалар анча деле туруктуу эместиги менен айырмаланылат. Суунун таасиринде толук бойдон жөнөкөй эфирге жана кислотого ажырап кетет.

5. Жөнөкөй эфирлер. Касиети жагынан туруктуу келипсе да окистенүү реакциясына дуушар болушат. Жөнөкөй эфирлер окистенген кезде органикалык перекистик кошулмалар пайда болот, Ошол кошулманы суунун перекисинин туундусу катары караса болот H-O-OH . Эгерде суу перекисинин водороддун бир атомун радикал R менен орун алмаштырсак, анда R-O-O-H пайда болот. Бул кошулма гидроперекистик кошулма деп аталат. Кошулмалар химиялык касиети жагынан начар кислоталар болгондуктан жегичтер (щелочтор) менен реакцияга кирип, R-O-O-Na түрүндөгү туз сыяктуу кошулмаларды пайда кылат. Ал эми, гидроперекистик формуладагы водороддун экинчи атомун радикал R менен орун алмаштырсак анда R-O-O-R түрүндөгү кошулма пайда болуп мындай түзүлүштөгү бирикмелер органикалык перекистер деп аталат. Органикалык перекистик кошулмалардын көпчүлүк бөлүгү туруксуз жарылыгыч келип негизинен жагымсыз жытка ээ болгон суюктук. А.Н.Бахтын теориясы боюнча алганда ал органикалык перекистик кошулмалар туруксуз аралык заттар болуп эсептелет. Жөнөкөй эфирлер айрыкча диэтил эфири эң жакшы эриткич катары колдонулуп, ок дарыларын өндүрүүдө пайдаланылат. Ошондой эле жасалма жибекти, коллодийди өндүрүүдө жана медицинада кеңири колдонулат.

6. КАРБОНИЛДИК КОШУЛМАЛАР. АЛЬДЕГИДДЕР ЖАНА КЕТОНДОР

Алдегиддердин жана кетондордун молекуласында карбонил группасы - $\text{C}=\text{O}$ - катышат.

Эгерде ушул карбонил группасындагы углерод атомунун эки бош колунун бирин радикал R экинчисин водород атому менен байланыштырсак анда альдегид $\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{H}$ пайда болот.

Ал эми углерод атомунун эки бош колунун экөөнү тең радикалдар R, R' менен байланыштырсак, анда кетон $\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}'$ пайда болот. Демек, алдегиддер жана кетондор түзүлүшү жагынан бири -бирине окшош кошулмалар экен. Бирок, бул окшоштук үстүртөн гана негизинен эки башка кошулмалардан турат. Молекуласында жалпы карбонил группасы болгондуктан жана көпчүлүк химиялык реакцияларга бирдей катышкандыктан алдегиддер жана кетондор чогуу каралып өтүлөт.

Изомерия жана номенклатура. Алдегиддер менен кетондордун атын атоодо үч номенклатура, тарыхый, рационалдык жана систематикалык же ЮПАК номенклатуралары колдонулат. Тарыхый номенклатура боюнча алдегиддердин атын атоодо баштапкы зат эмнеден алынса ошонун атына альдегид деген сөздү кошуп аташат.

Мисалы, кумурска жана уксус альдегиддери ж.б. Ал эми альдегиддердин атын рационалдык номенклатура боюнча атоодо уксус альдегидин негиз кылып алып молекуланын калган бөлүгүн уксус альдегидиндеги водород атомдору менен орун алмашкан радикалдар деп каралат (табл.6.1). Атап айтканда $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C(OH)}$ - метилуксус альдегиди, $\text{CH}_3\text{-CH(CH}_3\text{)-C(OH)}$ диметилуксус альдегиди ж.б. Системалык же ЮПАК номенклатура боюнча атоодо альдегид группасынан баштап номерлөөнү жүргүзүшөт. Молекулада канча углерод атому болсо, ошого карата каныккан углеводороддордун атын беришет да “аль” мүчөсүн улап жазып, альдегид группасынын ордун көрсөткөн номерин кошо жазышат. Мисалы, метаналь, этаналь, пропаноль-1, бутаноль-1 (табл 6.1). Кетондордун атын атоодо тарыхый номенклатура боюнча ацетондон башкаларынын аттары жок.

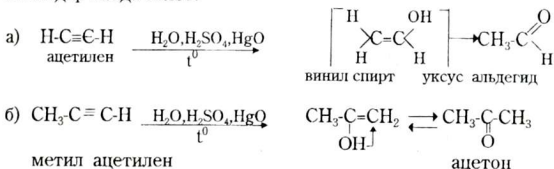
Кетондордун аттарын рационалдык номенклатура боюнча атоодо радикалдардын атын атап, ага “кетон” деген сөздү кошуп жазышат. Ал эми систематикалык номенклатура боюнча номерлөөдөн кийин каныкан углеводороддун атына -ОН деген мүчө уланып жазылат. Мисалы, пропанон, бутанон, ж.б. Альдегиддин жана кетондун изомериясы углерод чынжырынын түзүлүшүнө жана функционалдык группалардын альдегид, кетон группаларынын алган ордуна жараша болот.

6.1- таблица

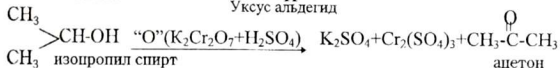
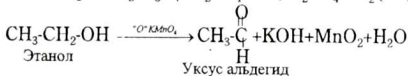
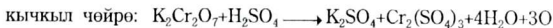
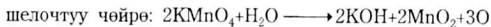
Альдегиддердин жана кетондордун изомериясы. Номенклатурасы

Формуласы	Номенклатурасы		
	тарыхый	рационалдык	ЮПАК
H-C(=O)-H	Альдегиддер. кумурска альдегид (формальдегид)	-	Метаналь
$\text{CH}_3\text{-C(=O)-H}$	уксус альдегид (ацетальдегид)	уксус альдегид	Этаналь
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C(=O)-H}$	пропиональдегид	метил-уксус альдегид	пропаналь
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C(=O)-H}$	май альдегид	этил-уксус альдегид	бутаналь-1
$\text{CH}_3\text{-CH(CH}_3\text{)-C(=O)-H}$	изомай альдегид	диметил уксус альдегид	2-метил- пропаналь-1
	Кетондор		
$\text{CH}_3\text{-C(=O)-CH}_3$	ацетон	диметилкетон	пропанон
$\text{CH}_3\text{-C(=O)-CH}_2\text{-CH}_2$	-	метил-этил кетон	бутанон-2
$\text{CH}_3\text{-C(=O)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$	-	метил-пропил кетон	пентанон-2
$\text{CH}_3\text{-C(=O)-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH}_3$	-	метилизопропил кетон	3-метил- бутанон-2

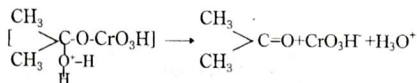
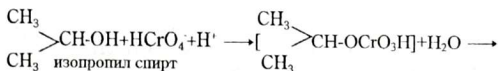
Альнуу жолдору. 1. Ацетилен жана анын гомологдору Кучеровдун реакциясы боюнча суу менен гидратациялаган кезде альдегиддер жана кетондор пайда болот.



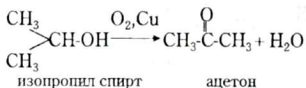
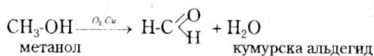
2. Альдегиддер жана кетондор биринчилик, экинчилик спирттерди эритмеде же газ абалында окистенүүдөн пайда болот. Спирттердин эритмеде окистенүүсү: Хром аралашмасы ошондой эле перманганат калийдин кычкыл, щелочтуу чөйрөдөгү реакциялары аркылуу ишке ашырылат:



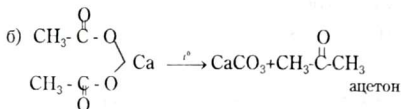
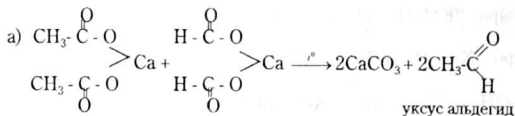
Альдегиддер карбон кислотасына жеңил окистенип кеткендиктен алдегиддерди алууда реакциянын шартын тыкандык менен сактоону талап кылат. Спирттердин хром кислотасы менен окистенүүдө эң мурда спирттин хром кислотасы менен эфирди пайда кылат. Андан ары углерод атомунан протон бөлүнүп, анын ордуна карбонил группасы пайда болот (спирттердин окистенүү механизми мына ушундайча да өтүшү мүмкүн).



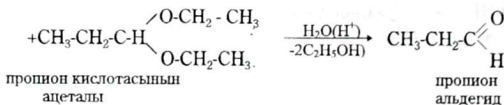
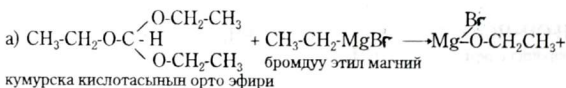
Спирттердин газ абалында окистенүүсү жез катализаторлорунун катышуусунда температуранын жардамы менен абадагы кыслород аркылуу жүрөт:

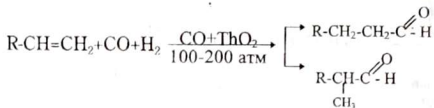


3. Бир негиздүү карбон кислоталарынын туздарын жогорку температурада ысытканда альдегиддер жана кетондор пайда болот. Бул реакция альдегиддерди жана кетондорду лабораторияда алууда колдонулат:



4. Магний органикалык синтез. Ортокумурска эфири менен алкилмагний галогениддердин реакцияга кириши альдегиддерди пайда кылса ал эми карбон кислоталардын хлорангидриди менен өз ара аракеттенүүсүндө кетон пайда болот:





Физикалык касиеттери. Кумурска алдегиди кескин жыттуу газ. Сууда жакшы эрийт. Алдегидердин жана кетондордун молекулалык салмагы арткан сайын алардын эрүү кайноо температуралары өсүп олтурат. Алдегидер жана кетондордун тыгыздыгы бирден төмөн.

Составында карбонилдик группасы -CO- бар бардык кошулмалар (альдегиддер кетондор, карбон кислоталар) ИК - спектрдеги жутулуу областы 1900-1880 см⁻¹ ге туура келет, ошону менен бирге кошулманын карбонил группасына мүнөздүү болгон жутулуу спектри тар тилке абадда пайда болот. Бул спектр формалдегиддеги карбонил группасы үчүн 1745 см⁻¹ аралыгында көрүнсө, ал эми башка алдегиддердин карбонил группасы 1740 - 1720 см⁻¹ областында көрүнөт. Ал эми ЯМР-спектринде алдегид группасынын водород атомунун сигналы абдан начар талаада байкалат. Альдегиддер жана кетондордун молекуласындагы карбонил группасынын -CO- диполдук моментин аныктоодо төмөнкү факты молекулага өзгөчө касиетти берет. Углерод-кислороддук байланыштын "стандарттык"-деп аталган (C-O) диполдук моментти 1,2 Д (Дебей) барабар экендиги белгилүү, демек, карбонил группасынын -CO- диполдук momenti "Стандарттык абаддын эки эселенген сан маанисине барабар болуш керек эле (2,4Д). Практика жүзүндө алдегид жана кетондордогу карбонил группасынын диполдук momenti 2,7 Дга барабар. Бул болсо байланыштагы электрондук булутчалардын тыгыздыгы кислород атомун карай жылышкан (поляризацияланган) дегенди билдирет.

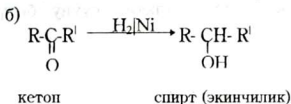
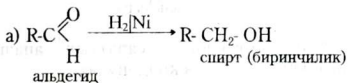


Ошондуктан карбонил группасындагы углерод атому электрофильдик касиетке ээ болгондуктан нуклеофильдик реагенттер менен реакцияга кирүүгө жөндөмдүү. Ал эми кислород атому нуклеофильдик абадда болгондуктан электрофильдик реагенттер менен реакцияга кирет.

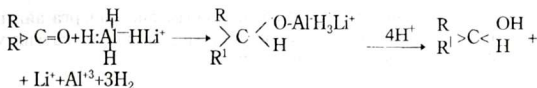
Химиялык касиеттери. Алдегиддер жана кетондор төмөнкүдөй беш түрдүү реакцияларга кирет:

1. Кошулуу,
2. Окистенүү,
3. Орун алмашуу,
4. Конденсация,
5. Полимеризация реакциялары.

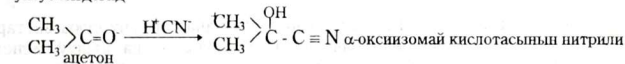
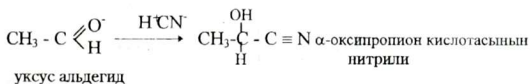
1. Кошулуу реакциясы. Альдегиддер жана кетондор катализаторлордун (Ni, Co, Cu, Pt, Pd) ж.б. жардамы менен водородду кошуп алып спирттерге айланат. Альдегиддер биринчилик, кетондор экинчилик спирттерди пайда кылат.



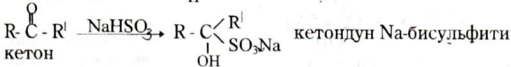
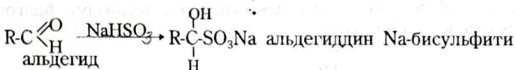
Акыркы убактарда калыбына келтиргич агент катарында литий алюминий гидриди LiAlH_4 колдонулууда.



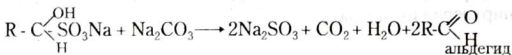
в) Нуклеофильдик кошулуу реакциялары: Альдегиддер жана кетондор синил кислотасы менен аракетенишип оксинитрилдерди пайда кылат:



г) Альдегиддер жана кетондор натрий бисульфити менен аракетенишип, кристалдык заттарды, бисульфиттик кошулмаларды пайда кылат:

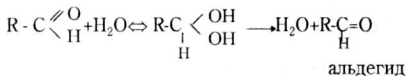


Бисульфиттик кошулмаларды соданын эритмесинде жылыткан кезде натрий сульфитине жана альдегидке, кетонго ажырайт.



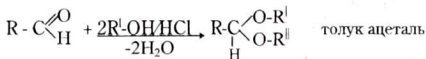
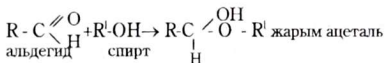
Бул реакция альдегиддерге жана кетондорго сапаттык анализ жүргүзүүдө, аларды таза түрүндө бөлүп алуу үчүн колдонулат.

д) Альдегиддер сууну кошуп алып альдегиддердин гидратына айланат. Бирок, бул кошулма туруксуз келгендиктен сууну бөлүп чыгарып кайрадан альдегидке айланат.



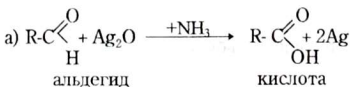
Кетондор мындай реакцияга кирбейт.

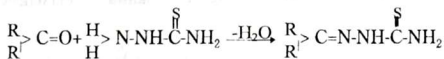
е/ Альдегиддер спиртти кошуп алып, жарым ацеталдарга айланат эгерде реакция газ абалындагы хлордуу водороддордун катышуусу менен жүргүзүлсө толук ацеталдар пайда болот.



Ацеталдар жагымдуу жытка ээ болгон сууда начар эрүүчү суюк заттар. Ацеталдар кычкыл чөйрөдө баштапкы заттарды пайда кылуу менен гидролизге учурайт, бирок щелочтуу чөйрөдө гидролизденбейт. Кетондор ацетальдарды пайда кылбайт.

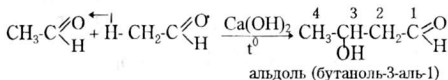
2. Окистенүү реакциясы. а) Эгерде күмүш оксинин аммиактагы эритмесине альдегидди кошуп ысыта турган болсок калыбына келген күмүштүн бир бөлүгү пробирканын капталдарына күзгү сыяктуу жалтырак такты пайда кылат. Бул альдегиддерге мүнөздүү болгон күмүш күзгү реакциясы деп аталат.



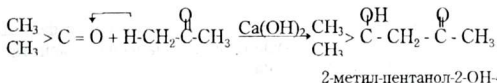


кетон тиосемикарбазону

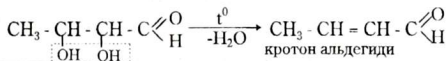
4. Конденсация реакциясы. Альдегиддер жана кетондор начар щелочтук чөйрөдө тыгыздануу реакциясына (конденсация) катышат:



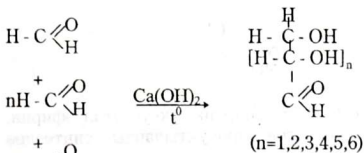
Ушул эле багытта кетондор да альдольдук конденсация реакциясына катышат:



Альдольду андан ары жылытууда α-водород атомунун кыймылдуулугунан суу ажырап чыгып, чексиз каныкпаган альдегид кротон альдегиди пайда болот. Бул реакциянын жүрүшү кротон конденсациясы деп аталат.

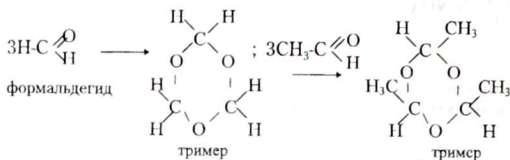


А.М.Бутлеров 1861-жылы щелочтуу чөйрөдө кумурска альдегидин конденсациялап, карбоцептик полимерлерди (же кант сыяктуу зат) пайда кылуу реакциясын ачкан.



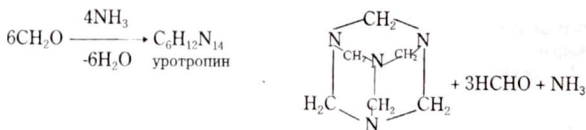
5. Полимеризация реакциясы. Альдегидер кычкыл чөйрөдө (коюлтулган күкүрт кислотасы, хлорлуу водород) полимеризация

реакцияларынына катышып гетероциклдик жана сызыктуу полимерлерди пайда кылат:

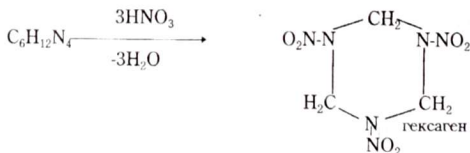


Кумурска алдегиди феноло-формалдегиддик чайырларды - бакелитти, карболитти алууда, тери ийлөөдө, анатомиялык препараттарды консервациялоодо, отоо чөптөргө каршы күрөшүүдө колдонулат.

Кумурска алдегидинин 40 процентүү суудагы эритмеси формалин деп аталат. Ага амиакты кошуп буулантканда даарылык касиетке ээ болгон кристалдык зат уротропин алынат.



Эгерде уротропинге койултулган азот кислотасын таасир эткенде эң күчтүү жарыгыч зат гексаген алынат:



Уксус альдегиди уксус кислотасын, этил спиртин, уксус этил эфирин, бутадиең-1,3 тү жана башка көптөгөн продуктыларды синтездөө иштеринде колдонулат. Ацетон негизинен эриткич катарында, түтүңсүз мылтык дарысын жана хлороформду, кетенди алууда колдонулат.

7. ЧЕКТҮҮ КАРБОН КИСЛОТАЛАРЫ

Чектүү монокарбон кислоталар деп молекуласынын составында карбоксил группасы $-COOH$ катышып, жалпы молекулалык формуласы $C_nH_{2n}O_2$ болгон кошулмалар аталат. Молекуладагы карбоксил группасынын санына жараша бир-эки - жана көп негиздүү кислоталар деп бөлүнөт.

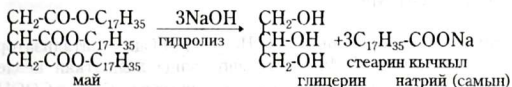
Изомерия жана номенклатура. Чектүү бир негиздүү карбон кислоталарынын изомериясы углерод чынжырынын түзүлүшүнө жана карбоксил группасынын $-COOH$ турган ордуна жараша болот. Көбүнчө бир негиздүү кислоталардын атын атоодо тарыхый номенклатура көп колдонулат. Рационалдык номенклатура боюнча кислоталардын атын атоодо уксуз кислотасы негиз кылынып алынат да, молекуланын калган бөлүктөрү уксуз кислотасындагы водород атомдору менен орун алмашкан радикалдар деп каралат. Систематикалык же ЮПАК номенклатура боюнча кислоталардын атын атоодо карбоксил группасынан тартып номерлеп, акыркы цифра боюнча каныккан углеводороддун атына "кислота"-деген сөздү кошуп жазышат.

Мисалы: $H-C \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown \\ OH \end{array}$ - метан кислота, $CH_3-C \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown \\ OH \end{array}$ - этан кислота,

CH_3-CH_2-COOH - пропан кислота ж.б.

Карбоксил группасынан $COOH$ гидроксил группасын OH ажыратса $R-CO$ -ацил радикалы (acidum) пайда болот. Адам баласы кислоталар менен байыртадан бери эле тааныш болушкан. Алсак кумурска кислотасы, 1670-жылы кызыл кумурсканын денелеринен табылган. Уксуз кислотасы вино ичимдиктери ачыган кезде пайда болгон. Пропион, май кислоталары ачыган майдын составынан табылган ж.б.

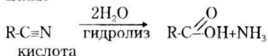
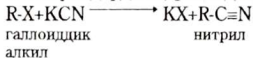
Алынуу жолдору. Жаратылыш шарттарында айрым кислоталар эркин түрдө учурайт (мисалы, кумурскаларда - кумурска кислотасы), же татаал эфирлер түрүндө майларда кездешет. Майларды гидролиздегенде жогорку карбон кислоталары алынат:



2. Алдегиддерди окистендирүүдө алынат.



3. Нитрилдерди гидролиздөө.

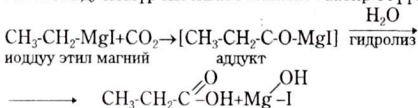


7.1-таблица

Чектүү бир негиздүү кислоталардын изомериясы жана номенклатурасы

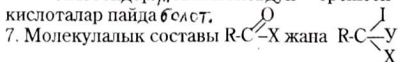
Формуласы	Номенклатурасы		
	Тарыхый	Рационалдык	ЮПАК
H-COOH	кумурска	-	метановая
CH ₃ -COOH	уксус	уксус	этановая
CH ₃ -CH ₂ -COOH	пропион	метил-уксус	пропановая
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -COOH	май	этил-уксус	бутан-1-овая
CH ₃ -CH(CO-CH ₃)-COOH	изомай	диметил-уксус	2-метил пропан-1-овая
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -COOH	валериан	пропил-уксус	2-метил-бутан
CH ₃ -CH ₂ -CH(CO-CH ₃)-COOH	изовалериан	метил-этил-уксус	1-овая
CH ₃ -CH(CH ₃)-CH ₂ -COOH	изовалерин	изопропил-уксус	3-метил-бутан
CH ₃ -C(CH ₃) ₂ -COOH			1-овая
CH ₃ -C(CH ₃)(CO-CH ₃)-COOH			2,2-диметил
CH ₃ -C(CH ₃) ₃ -COOH			пропан-1-овая
CH ₃ -(CH ₂) ₄ -COOH	капроновая	үч метил уксус	гексановая
CH ₃ -(CH ₂) ₅ -COOH	энантовая	бутил уксус	гептановая
CH ₃ -(CH ₂) ₆ -COOH	каприловая	амил уксус	октановая
CH ₃ -(CH ₂) ₇ -COOH	теларгоновая		нонановая
CH ₃ -(CH ₂) ₈ -COOH	каприновая		декановая

4. Металлоорганикалык синтез. Гриньяр реактивине (алкилмагний галогенид) көмүр кычкыл газынын таасир этүүсүнөн кислота алынат.



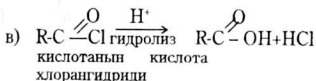
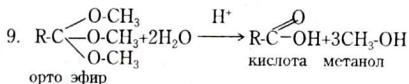
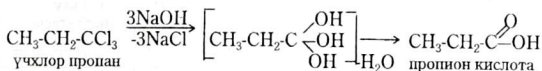
5. Каныккан углеводороддорду C_nH_{2n+2} 100⁰Сда катализатор марганец кычкыл калийдин (KMnO₄) катышуусунда жылыткан кезде чынжырдын үзүлүшүнөн кислоталардын аралашмасы C_nH_{2n+1}-COOH пайда болот.

6. Кетондордун А.Н.Поповдун эрежеси боюнча окистенүүсүндө кислоталар пайда болот.

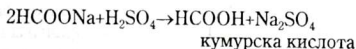


(X, Y, I - галоген, кислород же азот атомдору) болгон кошулмалар гидролиздегенде кислоталар R-COOH алынат:

8. Үч галогендик алкилдерди гидролиздөө:

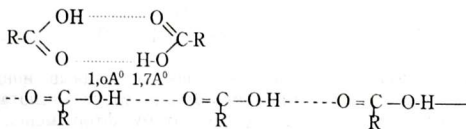


10. Көмүрдүн чала окисине (CO) 120-130°C да басым астында щелочторду же алкоголяттарды таасир этүүдөн кислоталар алынат.



Физикалык касиеттери. Молекулалык салмагы төмөн болгон кислоталар C₁ деп C₃ кө чейинкиси сууда жакшы эрүүчү жагымсыз жытка ээ болгон суюк заттар, кислоталардын молекулалык салмагы артка сайын сууда эригичтиги азайып барат. Жогорку кислоталар C₁₀ тартып сууда эрибеген жытсыз катуу заттар. Бутакталган чынжырга ээ болгон кислоталардын кайноо температурасы түз чынжырлуу кислоталардыкына караганда төмөн болот. (7.2. таблица).

Чектүү бир негиздүү кислоталарынын физика-химиялык касиеттери. Карбон кислоталары карбонилдик кислород жана экинчи молекуланын гидроксил группасынын водород атому аркылуу водороддук байланышты пайда кылып ассоциацияланган абалда болот:

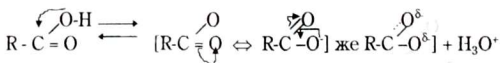


Чектүү бир негиздүү карбон кислоталардын физика-химиялык касиеттери

Кислота	формула	температура ⁰ С		Тыгыздыгы	иондошуу константасы
		эрүү	кайноо	Д ₄ ²⁰	Ка-10 ⁵
кумурска	НСООН	8,4	105,5	1,220	17,7
уксус	СН ₃ СООН	16,6	118,2	1,049	1,75
пропион	СН ₃ -СН ₂ СООН	22,0	141,1	0,998	1,34
май	СН ₃ -(СН ₂) ₂ СООН	-7,9	163,5	0,964	1,52
изомай	СН ₃ -(СН ₂) ₃ СООН	-47,0	154,3	0,950	1,44
валериан	(СН ₃) ₂ СНСН ₂ СООН	-34,5	186,8	0,939	1,51
изовалериан	(СН ₃) ₂ СНСН ₂ СООН	-37,6	176,7	0,933	1,63
триметиуксус	(СН ₃) ₃ ССООН	+35,3	163,7	0,905	-
капроновая	СН ₃ (СН ₂) ₄ СООН	-3,9	205,8	0,922	1,38
энанговая	СН ₃ (СН ₂) ₅ СООН	-7,5	223,0	0,918	-
каприловая	СН ₃ (СН ₂) ₆ СООН	+16,3	239,7	0,910	1,41

Кислород-водород аралыгы 1,0 А⁰ ге, ал эми водород кислороддуку 1,7А⁰ге барабар. Водороддук байланыштын энергиясы 29 кДж/молго, ал эми О - Н коваленттик байланыштыгы - 462 кДж/молго барабар. ИК-спектрде карбонил группасы - СО - 1720-1700 см⁻¹ аралыгында кең тилке түрүндө көрүнөт. Эркин гидроксил группасынын жутулуу спектри 3670 см⁻¹ ал эми -ОН группасы водороддук байланышта турса 3000 см⁻¹ аралыкта кең тилке байкалат. Карбон кислоталарынын туздарынын -ИК спектринде 1610 см⁻¹ жана 1400-1300см⁻¹ аралыктарда интенсивдүү тилкелер байкалат. Бул тилкелер С-О байланышы үчүн антисимметриялуу жана сметриялуу термелүүлөргө тийиштүү тилкелер болот.

Карбонил группасынын түзүлүшү. Карбоксил группасында - СООН кислороддун бир атому углерод атому менен тутумдалган кош байланышта болуп, анын ашыкча электрону гидрокычкыл группасынын кислород атомунун ашыкча электрону менен аракетте болгондуктан -ОН группасындагы водород атомунун байланышы начарлап, протон түрүндө бөлүнүп, молекулада стабилдүү кислотанын аниону пайда болот.



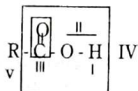
Углеводород радикалы R-дин өзгөрүшү кислотанын иондошуу константасына чоң таасирин тийгизет. Эгерде уксус кислотасында метил радикалынын - СН₃ бир водород атому фтор менен орун алмашканда фтороуксус кислотасынын иондошуу константасы 220, дифтороуксус кислотасыныкы - 5700, ал эми үч фтороуксус

кислотасыныкы 50000 (7.3-таблица). Демек, индукциялык натыйжанын багыты фтордо терс (I), молекулада фтор саны канчалык көбөйгөн сайын кислотанын иондошуу константасы өсүп барат.

7.3-таблица

Фтороуксус кислоталарынын иондошуу константасы		
кислотанын аттары	формуласы	$K_a \cdot 10^5$ (25°C)
уксус	$\text{CH}_3\text{-COOH}$	1,75
фтороуксус	$\text{F-CH}_2\text{-COOH}$	220
дифтороуксус	$\text{F}_2\text{-CH-COOH}$	5700
үчфтороуксус	$\text{F}_3\text{C-COOH}$	50000

Химиялык касиеттери. Чектүү бир негиздүү карбон кислоталардын химиялык реакцияларга катышуу абалы төмөнкүчө белгиленет.



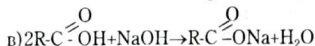
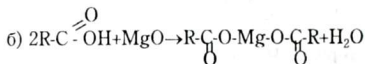
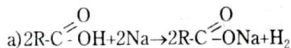
Демек, 5-түрдүү химиялык реакцияларга катышат: 1. Карбоксил группасындагы -COOH водород атому менен болгон реакция; 2-карбоксилдеги гидроксил менен болгон реакция; 3. Карбонил группасы -CO - менен, 4- карбоксил COOH группасы жана 5-углерод радикалы R- менен болгон реакциялар.

1. Карбоксилдик водород атому менен болгон реакциялар. Бардык карбон кислоталар органикалык эмес кислоталар сыяктуу эле кычкыл касиетке ээ болушат. Көк лакмус кагазын кызыл түскө боет. Ал эми спирттер кычкыл касиетке ээ эмес, көк лакмус кагазын кызыл түскө бөй албайт. Себеби карбон кислотасындагы карбонил группасындагы -CO- кислород атому терс электрдик касиетке ээ болуп, байланыштагы электрондук булутчаларды өзүн көздөй тартат. Натыйжада углерод атомунда электрондук булутчалардын тыгыздыгы сейрек болуп калат (δ^+). Ал эми гидроксил группасындагы кислород атомунун электрондук булутчалары углерод атомун көздөй тартылгандыктан гидроксилдеги кислород менен водород атомдорунун байланышы начарлап, водород протон түрүндө бөлүнүп чыгат. Спирттерде мындай абал жок.

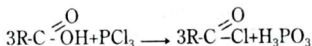


Демек, кислота диссоциацияга учурайт.

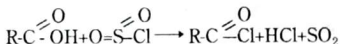
1. Бир негиздүү карбон кислоталар щелочтуу металлдар менен реакцияга активдүү катышып туздарды пайда кылат. Жалаң эле металлдар эмес, металлдардын оксиддери жана негиздер менен да реакцияга кирип, жогоркудай эле туздарды пайда кылат.



2. Карбоксилдеги гидроксил группасы менен болгон реакциялар. Бир негиздүү карбон кислоталары үч, беш хлордуу фосфор менен реакцияга киргенде кислотанын хлор ангидриддери пайда болот:

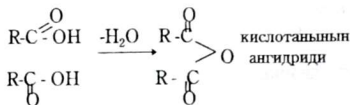


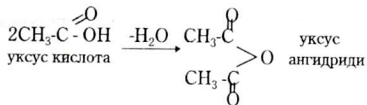
Ал эми ушул реакцияларды тионил -хлориди менен жүргүзсө да болот (анда да кислотанын хлорангидриди пайда болот):



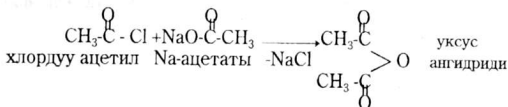
Демек, кислотанын карбоксилдеги гидроксил группасынын галогендер менен орун алмашуу реакциясынын продуктасы кислотанын галогеноангидриди болот. Ал эми $R-C(=O)-$ калдыгы ацил деп аталып, кээде кислотанын галогено ангидридин галогеноацил деп да аташат.

2.Эгерде эки молекула кислотадан суусун тартып алгыч заттардын, атап айтканда коюлтулган күкүрт кислотасынын жардамында сууну бөлүп чыгарганда кислотанын ангидриди пайда болот.

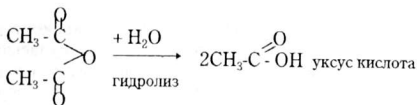




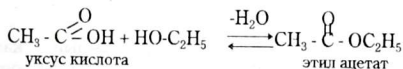
Кислотанын ангидриддери кээде башка жол менен айтсак кислотанын хлорангидридине анын туздарын таасир этүүсүнөн алынат.



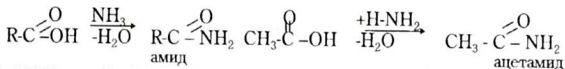
Ангидриддердин молекуласында ангидриди 9га чейинки углерод атомдору болгон заттар суюк, ал эми жогорку кислоталардын ангидриддери катуу заттардан турат. Ангидриддер сууда эриген кезде баштапкы заттарга ажырашат:



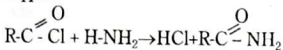
3. Куютулган күкүрт же туз кислотасынын катышуусунда кислоталарга спирттерди таасир эткенде татаал эфирлер пайда болот. Бул реакция этерификация реакциясы деп аталат:



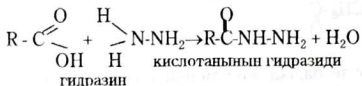
4. Кислоталарга аммиакты таасир эткенде суу бөлүнүп чыгып, кислоталардын аммиддери пайда болот:



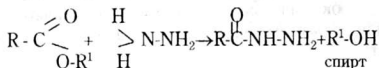
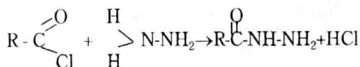
Бул реакция кислоталардын галогеноангидриддери менен активдүү жүрөт:



5. Бир негиздүү кислоталар гидразин менен реакцияга кирип, кислоталардын гидразиддерин пайда кылат:

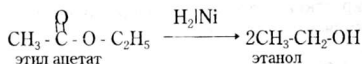


Кислоталардын гидроазиддерин галогеноангиддер жана татаал эфирлер да пайда кылат:



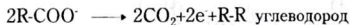
III. Кислоталардын карбонил группасынын касиеттери.

Алдегиддер жана кетондор сыяктуу кислоталардын молекуласында карбонил группасы болот. Бирок, алдегиддер жана кетондорго мүнөздүү реакцияларды кислотанын карбонил группасы бербейт. Эгерде кислоталарды татаал эфирлерге айландырып, ага водороду таасир эткенде карбонил тобу жеңил калыбына келет:

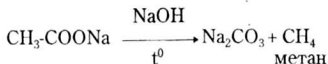


4. Кислотанын карбоксил -COOH группасынын касиети.

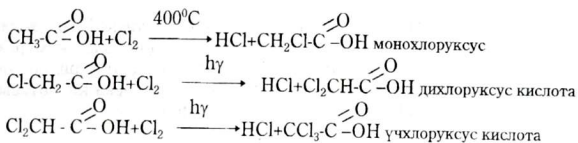
Кислоталардын иондору жана алардын туздарынын суудагы эритмеси аркылуу электр тогун өткөргөн кезде аноддо R-COO⁻ аниондор заряддарын жоготушуп, көмүр кычкыл газын CO₂ бөлүп чыгаруу менен углеводороддорду пайда кылат:



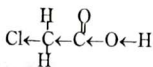
Эгерде бир негиздүү карбон кислотасынын туздарын негиздер менен (2:1 катышында) жогорку температурада жытыткан кезде чектүү углеводороддор алынат. Мисалы



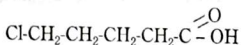
5. Карбон кислотасындагы радикалдардын касиеттери. Карбоксил группасы менен байланышкан радикалдагы водород атомдору галогендер менен орун алмашууга жөндөмдүү. Эгерде 400°C температурада же жарыктын таасириде катализатор катарында ионд катышканда радикалдагы водород атомдору галогендер менен орун алмашат. Натыйжада галоген кислоталар пайда болот:



Галогенокислоталардын кислоталык күчү баштапкы, галогенсиз кислоталарга караганда күчтүү болот. Кислотанын молекуласында галоген атому карбонил группасына канчалык жакын турса кислотанын диссоциация константасы ошончолук жогору болот, демек, кислоталык күчү да ошончолук жогору. Ал эми кислотанын кислоталык күчүнүн жогорулашына радикалдардагы галогендин терс индукциялык эффекти (-I эффект) таасирин тийгизет:

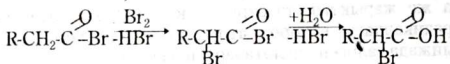


Молекуладагы хлор атому өзүнүн терс индукциялык касиети боюнча өзүн көздөй электрондук булутчаларды тарткандыктан гидроксил группасындагы -OH водород атомунун кислород менен болгон байланышы начарлап ал протон түрүндө ажырап кетет. Ал эми галоген атому карбоксил группасынан канчалык алыстаган сайын анын молекулага (карбоксил группасына) тийгизген таасири акырындап азайып барат:

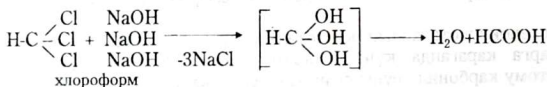


Карбон кислоталары алкандар сыяктуу эле хлордоо жана бромдоо реакцияларына катышат. Бул реакциялардын механизмдери нурдануу же перексистик катализаторлордун катышуусунда эркин радикалдуу механизмдерде жүрөт. Ал эми галоген атомдорунун орун алмашуусу ар түрдүү абалдарда мисалы, бутакталбаган түз чынжырлуу кислоталарда β-абалында жүрөт. Кислоталардын галогеноангиддерине бромду таасир

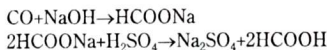
эткенде Гель-Фальгард-Зелинский методу боюнча орун алмашуу реакциясы чынжырдын α -абалында жүрөт:



Кумурска кислотасы. $H-COOH$. Кумурска кислотасы 1670 - жылы кызыл кумурска денечелеринен табылган Ошондой эле кумурска кислотасы бир аз санда чалкандын жана жаныбарлардын терилеринин составында кездешет. Лабараториялык шарттарда кумурска кислотасын щелочтуу чөйрөдө хлороформду гидролиздеп алышат:

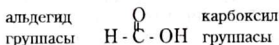


Өнөр жайда кумурска кислотасын басым астында (6-8атм) көмүрдүн чала окисине натрий жегичин таасир этип алышат:

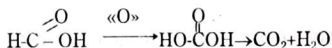


Кумурска кислотасы кайноо температурасы $100,5^\circ C$ болгон сууда жакшы эрүүчү кескин жытуу суюктук. Кумурска кислотасы химиялык касиети жагынан кээ бир өзгөчөлүктөргө ээ.

1. Кумурска кислотасы алдегиддер сыяктуу күмүш күзгү реакциясын берет



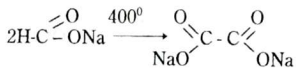
Кумурска кислотасын окистендиргенде көмүр кислотасы, андан көмүр кычкыл газы жана суу пайда болот:



2. Кумурска кислотасына коюлтулган кукурт кислотасын таасир эткенде көмүрдүн чала оксидине жана сууга ажырайт:



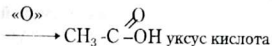
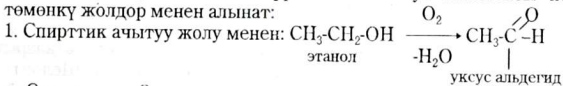
3. Жогору температурада 400°C кумурска кычкыл натрий тузунун жылыткан кезде водород бөлүнүп чыгып, козу кулак кислотасынын натрий тузу пайда болот:



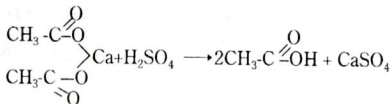
Кумурска кислотасы медицинада, айыл чарбасында (жашылчаларды консервациялоодо) жана синтез иштеринде кеңири колдонулат.

Уксус кислотасы $\text{CH}_3\text{-COOH}$.

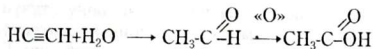
Уксус кислотасы күндөлүк турмушта колдонуучу уксус катарында байыртадан бери эле белгилүү болгон. Уксус кислотасы негизинен төмөнкү жолдор менен алынат:



2. Жыгачарды кургак буулантуу жолу менен:



Кучеровдун реакциясы боюнча ацетиленден алынат:



Уксус кислотасы кайноо температурасы $118,5^{\circ}\text{C}$ болгон сууда жакшы эрүүчү уксус жыттанган суюктук. Уксус кислотасынын 5 пайыздуу суудагы эритмеси уксус эссенциясы деген ат менен тамак өнөр жайында колдонулат. Уксус кислотасы боек заттарын өндүрүүдө, айыл чарбасында жана медицинада, синтез иштеринде кеңири колдонулат.

7.1. Карбон кислоталардын туундулары

Карбон кислоталардын функционалдык туундулары негизинен карбоксил группасынын орун алмашуусунан карбон кислоталардын туундулары пайда болот. Гидроксил-ОН группасындагы водород атому металлдар жана алкилдер менен, гидроксил группасынын галогендер,

амин группасындагы NH_2 жана карбонилдик кислород атомунун орун алмашуусунан пайда болгон продукттар болушат. Карбоксилдеги водород атомунун орун алмашуусундагы кислота калдыгы $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-$ аци группасы деп аталат.

Мисалы: $\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}$ -формат, $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}$ -ацетат, $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}$ -пропионат, $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}$ -бутират ж.б.

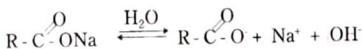
Ал эми гидроксил группасы орун алмашуусундагы кислота

калдыктарынын аттары: $\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$ -формил, $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$ -ацетил,

$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$ -пропионил, $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$ -бутирил ж.б. болот.

Карбон кислоталардын туздары. Карбон кислоталарын щелочтор менен нейтралдантырылган кезде туз пайда болот. Щелочтуу металлдардын туздары суудагы эритмеде жеңил гидролизге учурайт. Өсүмдүк жана жаныбарлар майларына щелочтордун таасир этүүсүнөн алынган жогорку карбон кислоталарынын натрий туздарын (мисалы стеарин кислотасы $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$) самындар деп, ал эми бул процесстин өзүн самын кайнатуу процесси деп аталат.

Самын адам баласынын турмуш тирикчилигинде жана техникада, эзелтеден бери пайдаланып келе жаткан беттик-активдуу заттардан болуп саналат. Самындын кир жуугуч, башкача айтканда беттик-активдүүлүк касиети төмөнкүчө түшүндүрүлөт.



Самын сууда эриген кезде начар щелочтук чөйрөнү түзүп, эритмеде карбон кислотасы пайда болот (мисалы, стеарин кислотасы). Ал эми жогорку карбон кислотасы эки бөлүккө, сууда эрибөөчү R - (гидрофобдук) жана эрүүчү (гидрофильдик-нымдалуучу) болуп бөлүнөт. Кислотанын гидрофобдук же нымдалбоочу бөлүгүнө углеводороддук радикал R - кирет ($\text{R}=\text{CH}_3-\text{C}_8\text{H}_7$, $\text{H}_{15}\text{H}_{31}$, $\text{C}_{17}\text{H}_{35}$ ж.б. Ал эми кислотанын гидрофильдик - нымдалуучу бөлүгүнө карбоксил группасы - COOH кирет. Самын сууда эрип көбүргөн кезде молекуланын карбоксил жагы сууну көздөй тартса, радикал жагы суунун бетин көздөй түртүлөт. Эритменин начар щелочтук чөйрөсү материалдагы кирди жеп, көбүк аркылуу жогору эритменин үстүнө алып чыгарат. Кир жуунун жөнөкөй химизми мына ушундайча болот. Эгерде суунун составында кальцийдин, магнийдин иондору көп санда болсо (суунун убактылуу шорлуулугу жоюлбаса) самын мындай сууда көбүрбөйт, себеби орун алмашуу

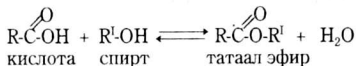
этилформиат деп аталат: $\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OC}_2\text{H}_5$. Ал эми уксус кислотасы менен этил спиртинен пайда болгон эфирди уксус этил эфири же этил ацетат деп айтылат. ЮПАК номенклатурасы боюнча татаал эфирлердин атын атоодо спирт радикалынын атына кислотадагы углерод атомунун санына карата каныккан углеводороддун атын берип ага - "оат" деген сөздү кошуп жазышат.

Мисалы, $\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_3$ - метилметаноат, $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OC}_2\text{H}_5$ - этилэтанат,

$\text{C}_4\text{H}_9-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{C}_4\text{H}_9$ -, бутилпентаноат.

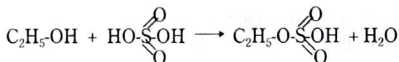
Алынуу жолдору. Татаал эфирлер жаратылышта кеңири таралган. Татаал эфирлерге ар түрдүү гүлдөргө, жемиштерге жагымдуу жыт берип турган заттар жана адам баласынын турмушу үчүн негизги азык зат болгон майлар кирет. Татаал эфирлер синтездик жол менен төмөнкүчө алынат:

1. Татаал эфирлер кислоталар менен спирттердин өз ара аракеттенүүсүнөн пайда болот:

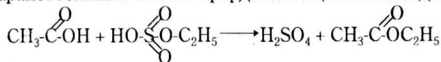


Бул реакция этерификация реакциясы деп аталып, кайталанма келет да эч качан аягына чейин жетпейт. Себеби, реакция кезинде бөлүнүп чыккан суунун саны көбөйүп кетсе, реакция терс багытты көздөй кислотаны жана спирти пайда кылуу жагына жүрөт. Реакцияны татаал эфирди пайда кылуу жагына жылдыруу үчүн пайда болгон сууну чөйрөдөн жоготуу керек. Этерификация реакциясы коюултулган күкүрт кислотасынын катышуусунда эки баскычта жүрөт:

1. Этил спирти күкүрт кислотасы менен өз ара аракеттенип, этилсерная кислотасын пайда кылат:

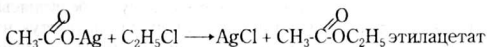


Экинчи баскычта этил серная кислотасы уксус кислотасы менен аракеттенишип татаал эфирди-этилацетатты пайда кылат:

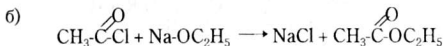
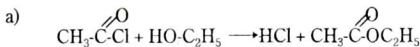


Бул жерде этилсерная кислотасы көп реакцияларда алкилдөөчү агент катарында колдонула турган баалуу аралык продукт болуп саналат.

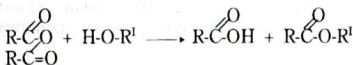
2. Бир негиздүү карбон кислоталардын күмүш туздарына галогеноалкандарды таасир этүүдө татаал эфирлер пайда болот:



3. Кислоталардын хлорангидриддерине спирттерди же алкогол лттарды таасир этүүдө татаал эфирлер алынат.

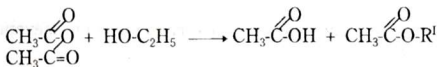


4. Кислоталардын ангидриддерине спирттерди таасир этүүсүнөн татаал эфир келип чыгат



кислотанын спирт
ангидриди

кислота татаал эфир



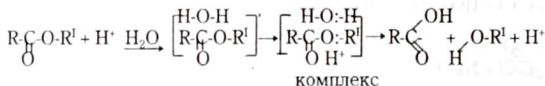
уксус ангидрид этанол уксус кислота этилацетат

Физикалык касиеттери. Татаал эфирлер жашылча - жемиш жыттанган, суудан жеңил учма келген суюк заттар. Татаал эфирлердин эрүү, кайноо температуралары баштапкы кислоталардыкына караганда төмөн болот. Татаал эфирлердин сууда эригичтиги аз, бирок спиртте жана эфирлерде жакшы эрийт. Татаал эфирлердин ИК-спирттинде карбонил группасынын жутулуу тилкеси 1750-1735 см⁻¹ аралыкта байкалат, ал эми карбон кислотасындагы карбонил группасынын жутулуу тилкеси болсо 1720-1700 см⁻¹де көрүнөт, себеби татаал эфирлердин молекуласында ассоциациялык байланыштар жок (молекула аралык байланыштар).

Химиялык касиеттери. 1. Татаал эфирлердин гидролизи (самындануу реакциясы). Гидролиз же самындануу реакциясы кезинде баштапкы заттар - кислота жана спирт алынат:



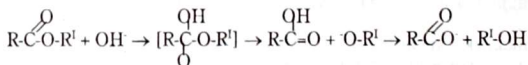
Жөнөкөй эфирлерден айырмаланып татаал эфирлер жеңил гидролизденет. Водород иондорунун катышы этерификация реакциясын тездеткендей, татаал эфирлердин самындануу реакциясынын ылдамдыгын да тездетет. Гидроксил иондорун берүүчү щелочтук чөйрө татаал эфирлердин самындануу реакциясынын ылдамдыгын кычкыл чөйрөгө караганда 1000 эсеге чейин тездетет. Кислоталык чөйрөдөгү гидролиздин механизми төмөнкүчө жүрөт: водород иону жана суу татаал эфирлердин молекуласы менен башка заттарга өтүүдөгү комплексти пайда кылат.



Жогоруда көрсөтүлгөн комплекс суу молекуласындагы кислород атомундагы жана татаал эфирлердеги гидроксилдик кислороддогу ашыкча электрондор аркылуу пайда болот. Бул реакциянын механизми жогоркудай экендигин кислороддун ^{18}O изотобу аркылуу эксперимент жолу менен аныкталган:

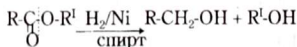


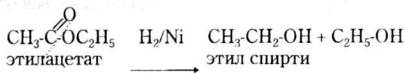
Ал эми ушул реакциянын щелочтуу чөйрөдөгү гидролизинин механизми төмөнкүчө белгиленет.



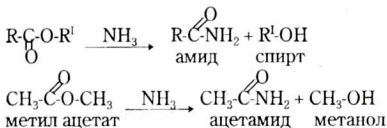
Жаратылышта кадимки температурада татаал эфирлер эстераза деп аталуучу ферменттердин катышуусунда абдан жеңил самынданышат.

2. Катализаторлордун (никель платина палладий) катышуусунда татаал эфирлерди водород менен калыбына келтирген кезде спирттер пайда болот:





3. Татаал эфирлер аммиак менен реакцияга кирип кислотанын амиддерин жана спиртни пайда кылат:

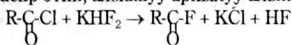


Татаал эфирлердин аммиак менен болгон реакциялары аммонолиз деп аталат.

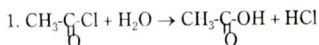
Кислоталардын галоидоангидриддери. Бул кошулмалардын негизги жана жакшы изилденген классы хлорангидриддер. Кислоталардын хлорангидриддери төмөнкү реакциялардын жардамы менен алынат:

1. $\text{R-C}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{-OH} + \text{PCl}_5 \rightarrow \text{R-C}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{-Cl} + \text{HCl} + \text{POCl}_3$
2. $\text{R-C}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{-OH} + \text{PCl}_3 \rightarrow \text{R-C}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{-Cl} + \text{Po(OH)}_3 + \text{HCl}$
3. $\text{R-C}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{-OH} + \text{SOCl}_2 \rightarrow \text{R-C}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{-Cl} + \text{HCl} + \text{SO}_2$
4. $2\text{R-COONa} + \text{SO}_2\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{R-C}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{-Cl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$
5. $\text{R-C}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{-OH} + \text{COCl}_2 \rightarrow \text{R-C}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{-Cl} + \text{HCl} + \text{CO}_2$
фосген

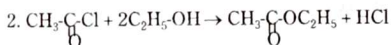
Жогоруда көрсөтүлгөн реакциялардын 1, 2, 3 кислоталардын хлорангидриддеринин лабораторияда алынышы болуп саналат. Ал эми 4, 5 - реакциялары техникада, же өнөр жайларда алынышы көрсөтүлгөн. Кислоталардын бром - ангидриддери 2-чи реакциянын жардамы менен алынат. Кислотанын фторангидриддери галогено-ангидриддерге KHF₂ таасир этип, алмашуу аркылуу алынат:



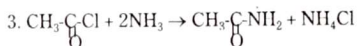
Кислотанын галогеноангидриддери төмөнкүдөй реакцияларга катышат:



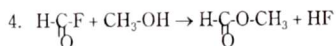
(Хлорангидриддин гидролизи же суунун ацилдениши)



(Хлорангидриддин алкоголизи же этанолдун ацилдениши)

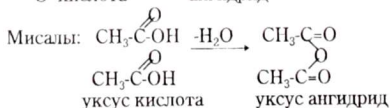
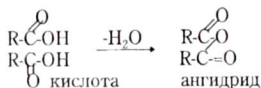


(Хлорангидриддин амполизи же аммиактын ацилдениши)

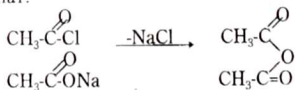


(Фторангидриддин алкоголизи же метанолдун формилдөө реакциясы).

Кислоталардын ангидриддери. Бир негиздүү кислоталардын ангидриддерин эки молекула кислотанын суусунан ажыратылган продуктысы катары кароого болот.

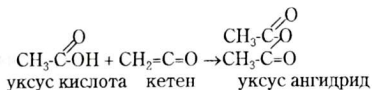


Уксус ангидридин хлороангидридге натрий ацетатын таасир этүүдөн алынат:

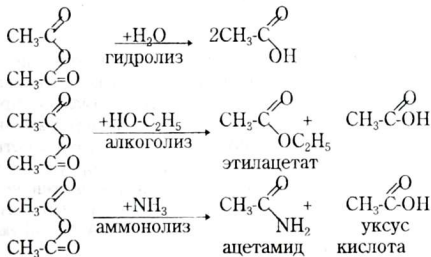


Уксус ангидридинин кайноо температурасы 140°C болуп, анын жагымсыз кескин жыты бар суюктук. Бул зат целлюлозаларды, фенолдорду жана жыпар жыттуу аминдерди ацилдөө реакциялары үчүн техникада кеңири колдонулат. Азыркы кезде техникада уксус ангидридинин суусуз уксус кислотасына кетенди таасир этүү менен алынат. Ал эми ацилдөөчү агент

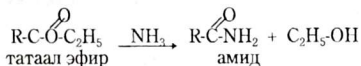
болуп саналган кетенди уксус кислотасын жогорку температурада пиролиздөө жолу менен да алса болот.



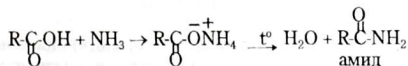
Ангидриддер төмөнкүчө гидролиздөө алкоголиздөө жана аммонолиздөө реакцияларына катышат:



Кислотанын амиддери. Кислотанын амиддери карбоксилдеги гидрооксил группасынын амин группасы менен $-\text{NH}_2$ орун алмашкан продуктысы деп мурда айтып өткөн элек. Кислотанын амиддерин, кислотага анын галогеноангидрине жана татаал эфирлерге аммиакты таасир этүүсүнөн да алса болот.

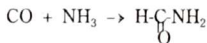


Кислота аммиак менен реакцияга киргенде эң мурда анын аммонийдик тузу пайда болот да, аны андан ары жылыткан кезде (куркак буулантуу жолу менен) суусун жоготуп, аммидди пайда кылат:

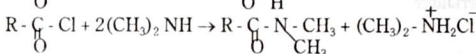
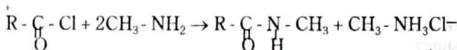


Бул негизги реакция өнөр жайларда амидди синтездөөдө колдонулат. Амиддердин ичинен кумурска кислотасынын амиди же формамид кадимки температурада суюктук, кийинкилери кристалдык заттар.

Техникада формаамидди көмүрдүн чала оксидине аммиакты таасир этүүдөн алынат:



Кислотанын галогеноангиддерине амиддердин таасир этүүсүнөн алкилденген кислотанын амиддерин алса болот:



Формаамид жана анын диалкилдик туундулары - диметил формаамид өнөр жайларда эриткичтер катарында колдонулат. (Мисалы, синтетикалык булаларды өндүрүүдө). Ошондой эле, диметил формаамид протон бербөөчү - апротондук эриткич болуп саналат. Амиддер аммиактын негиздик касиетин жоготкон суудагы эритмеси нейтралдык касиетке ээ болгон заттар. Мунун себеби азоттогу ашыкча электрондордун карбонил группасындагы $-\text{C}=\text{O}$, п, р-электрондор менен өз ара аракетенүүсүнүн негизинде азот атомуна биротоло делокализацияланып (молекулага таркап кеткен) кеткендиги менен түшүндүрүлөт. Агап айтканда ацетамиддин суудагы эритмесинин күчү $\text{pK}_a=1,5$ ге барабар.

7.2. Бир негиздүү чексиз карбон кислоталары жана алардын туундулары

Изомериясы жана номенклатурасы. Чексиз карбон кислотасынын жөнөкөй өкүлүнө акрил же пропен кислотасы кирет.

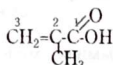
Акрил кислотасынын эмпирик формуласы $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$ болуп, төмөнкүчө структуралык түзүлүшкө ээ: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}-\text{O}-\text{OH}$



винил уксус кислота
(3-бутеновая
кислотата)

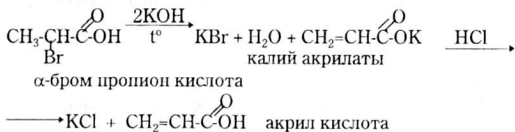


кротон кислота
(2-бутеновая
кислота)

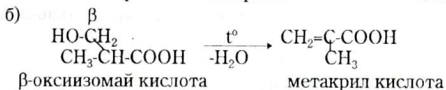
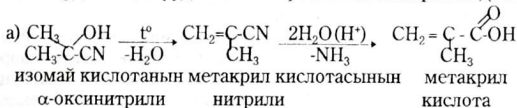


метакрил кислота
(2-метил-пропен
кислота)

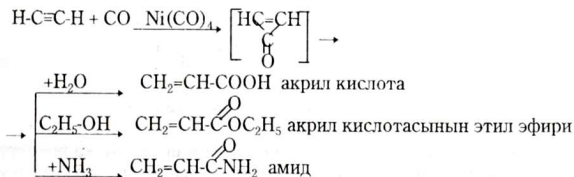
Алынуу жолдору. 1. Дегидрогалогендөө жолу. α -галогенокарбон кислоталарды спирттик-щелочтук эритмеси аркылуу жылытканда дегидрогалогендүү реакциясынын негизинде чексиз карбон кислоталары пайда болот:



Дегидратациялоо реакциясы. α -оксинитрилдерди же β -оксикислоталарды жылытууда чексиз карбон кислоталары пайда болот:



3. Оксисинтез. Металлдардын карбонилдеринин катышуусунда ацетилен углеводдун чала окиси менен аракеттенишкенде жана кыймылдуу водород атому бар заттар катышканда, акрил кислотасы жана анын туундулары пайда болот. В. Решенин айтуусу боюнча аралык зат катарында туруксуз келген шакекчеленген чексиз кетон пайда болору белгилүү.



Физикалык касиеттери. Чектүү кислоталарга караганда чексиз кислоталардын кислоталык күчү жогору болот. (7.2.1-таблица).

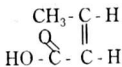
7.2.1-таблица.

Кээ бир чектүү жана чексиз кислоталардын иондошуу константалары

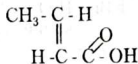
Чектүү кислоталар	$K_a \cdot 10^5$	Чексиз кислоталар	$K_a \cdot 10^5$
Пропион кислотасы	1,34	Акрил кислотасы	5,56
Май кислотасы	1,52	Винил уксус кислотасы	4,62

Чексиз кислоталар цис- жана транс-изомерлер түрүндө да жашапшат.

Мисалы:



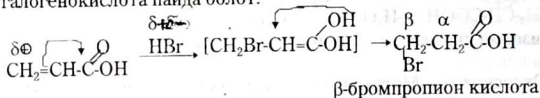
изокротон кислота (цис-изомер)
э.тем.14,5°C, к.тем.171,9°C



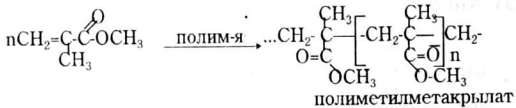
кротон кислота (транс-изомер)
э.тем.72°C, к.тем.189°C

Бул изомерлердин мейкиндиктеги түзүлүшү ар түрдүү, мисалы, химиялык жана физика - химиялык жолдор аркылуу (дипольдук моменттери, гидрлөө жылуулугу ж.б.) аныкталат.

Химиялык касиеттери. Чексиз кислоталар химиялык касиеттери боюнча өзгөчө абалга ээ болушат. Кош байланыштагы р- электрондор карбоксил группасы COOH менен өз ара аракетке келет. Ушунун натыйжасында акрил кислотасына бромдуу водородду таасир эткенде Марковниковдун эрежесине тескери багытта реакция жүрүп, натыйжада β-галогенокислота пайда болот:



Чексиз кислоталардын жана алардын эфирлеринин мүнөздүү өзгөчөлүгү алар полимеризация реакциясына жөндөмдүү келишет. Метакрил кислотасынын метил эфирин техникада полимеризациялоо жолу аркылуу органикалык айнектерди синтездик жол менен алышат:



Алынган полимерлер түссүз, тунук, жылуулукка жана жарыкка инертүү келишип, өндүрштө органикалык айнектен башка да ар түрдүү пленкаларды, клейлерди даярдоодо колдонулат. Молекуласында бир кош байланыш бар, аларга чексиз кислоталардан олейн кислотасы C₁₇H₃₃ COOH пальмитин кислоталары менен майдын составына киришет. Ал эми олейн кислотасын өсүмдүк майын гидролиздөө жолу менен алышат. Олейн кислотасы түссүз жытсыз келген май сыяктуу суюктук. Олейн кислотасын бром суусу же суюлтулган марганец кычкыл калий тузунун эритмеси менен аралаштырганда бром суусунун сары түсү жана KMnO₄ эритмесинин кызгылт түсү жоголуп эритме түссүздөнөт. Кош байланышка мүнөздүү реакциялар төмөнкүчө жүрөт.

чейинки углерод атомдору болот. Майдын составындагы карбон кислоталары, эгер май катуу болсо чектүү кислоталар: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$ пальмитин кислота, $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ стеарин кислота ал эми май суюк болсо: чексиз кислоталар:

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{C}-\text{O}-\text{OH}$ - олеин кислота

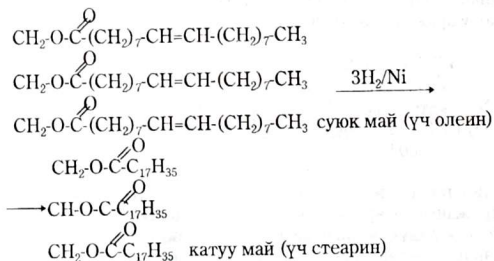
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ - линолева кислота

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ - линоленовая кислота

Майлар жалаң гана бир түрдүү кислоталардын глицериддери болбостон ар түрдүүчө болот. Жаныбарлардан алынган катуу майлар негизинен чектүү кислоталардын глицериддери болушат. Ал эми өсүмдүктөрдөн алынган суюк майлар чексиз кислоталардын глицериддери боло алышат: күн карама, кенаф, зыгыр жана пахта майлары суюк майлар болушат. Майлар кислоталык жана негиздик чөйрөлөрдө гидролизге учурап, глицеринди жана карбон кислоталарын пайда кылат:



Суюк майлардын составындагы кош байланыштарды катализаторлордун катышуусунда (мисалы никель) водород менен гидрлеп катуу майларга айландыруу тамак өнөр жайларында жана самын кайнатуу иштеринде чоң мааниси бар.



Майларды техникалык гидрлөө жолун биринчи жолу А.С. Фокин ишке ашырган, составында эки же андан көп кош байланышы болгон кээ бир өсүмдүк майлары окистенген кезде тунук түстөгү пленкаларды пайда кылат. Мындай кубулушту майлардын кургашы деп атап коюшат. (Майлардын кургашы, көбүнчө окистенген кезде, молекуланын конструкцияланышы, жана полимеризацияланышынын натыйжасы деп койсо да болот. Демек, майдын составында качалык көп санда кош байланыштар болсо, майлар ошончолук кургакч келишет. Мындай майларга кенаф, кара куурай жана жаңгак майлары кирет. Кедр майынын коргошундун оксиди менен болгон аралашмасы олиф деп аталып, боек заттарын лактарды жана линолимдарды даярдоодо кеңири колдонулат. Майлардын кургашында катализаторлордун (сиккативдердин) мисалы: коргошун, марганецтин туздарынын мааниси чоң. Майлар жандуу организмдин азык заттарынын маанилүү бөлүгү болуп саналат. Алар организмде окистенгенде ошондой эле өлчөмдөгү белоктор жана углеводдор берген жылуулукка караганда жылуулукту эки эсеге көп берет. Кабыл алынган май көпкө чейин өзүн ток сымал кармайт. 1г майды кабыл алган организм 9,3 к/кал энергия бөлүп чыгарат. Жаратылыш майларынын составында аралашмалар катарында эң маанилүү А,Д,Е витаминдер да кездешет. Адамдын суткалык майды керектөөсү 60-70 г ды түзөт. Май сууда эрибегендиктен тамак сиңирүү органдарынан түздөн - түз эле организмге сиңе албайт. Уйку безинин ферментинин жана ичеги согунун таасири астында майлар ичке ичегилерде глицеринге жана кислоталарга алдын ала ажырайт. Гидролиздин продуктылары ичегинин түгүнө сиңирип организм үчүн керектүү болгон жаңы майларды синтездөө ишине да катышат.

Фосфатиддер - молекуласынын составында глицерин жана карбон кислоталарынан башка да фосфор кислотасынын калдыгынан жана аминоспирттерден турат. Фосфатиддер жаныбарлардын жана өсүмдүктөрдүн клеткаларынын составына кирип, биологиялык процесстерде чоң мааниге ээ.

Момдор-составында жогорку карбон кислоталарынын жана спирттеринин татаал эфири болгон жаратылыш заттары. Момдун молекуласында углевод атомдору C_{16} дан C_{36} га чейин болот.

7.3. Эки негиздүү карбон кислоталары

Эки негиздүү карбон кислоталар деп малекуласынын составында эки карбоксил -COOH группалары бар углеводород кошулмалары аталат. Эки негиздүү карбон кислоталар төмөнкүдөй жалпы молекулалык формулага ээ $C_nH_{2n}(COOH)_2$.

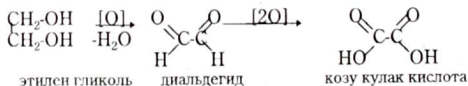
Номенклатура. Эки негиздүү карбон кислоталардын атын атоодо көбүнчө тарыхый номенклатура колдонулат. Мисалы: козу кулак (шавель) кислотасы $HOOC - COOH$ үч углевод атомунан турган кислота, молон кислотасы $HOOC - CH_2 - COOH$ төрт углевод атомунан турган

кислота, янтарь кислотасы $\text{HOOC-CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$ ж.б. кээде, молекуладагы метилендик радикалдардын санына карата каныккан углеводороддордун атын берип, ага дикарбон кислотасы деген сөздү кошуп аташат. Мисалы молон кислотасын метанди кислота, янтарь кислотасын этанди кислота, глутар кислотасын пропан ди кислота деп аташат. Эл аралык (ЮПАК) номенклатурасы боюнча эки негиздүү карбон кислоталардын атын атоодо молекуладагы углерод атомунун санына жараша каныккан углеводороддордун атына - ди кислота деген сөздү кошуп аташат. Андан козу кулак кислотасын - этан ди кислота, молон кислотасын - пропан ди кислота ж.б. деп аташат. Эки негиздүү кислоталардын негизги өкүлдөрү төмөнкүлөр болот.

HOOC-COOH козу кулак, этандикислота
 $\text{HOOC-CH}_2\text{-COOH}$ молон, пропандикислота
 $\text{HOOC-CH(CH}_3\text{)-COOH}$ метил-молон, метилпропандикислота
 $\text{HOOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ янтарь, бутандикислота
 $\text{HOOC-(CH}_2\text{)}_3\text{-COOH}$ глутарь, пентандикислота
 $\text{HOOC-(CH}_2\text{)}_4\text{-COOH}$ адипин, гександикислота
 $\text{HOOC-(CH}_2\text{)}_5\text{-COOH}$ пимелин, гептандикислота
 $\text{HOOC-(CH}_2\text{)}_6\text{-COOH}$ пробковая, октандикислота
 $\text{HOOC-(CH}_2\text{)}_7\text{-COOH}$ азелаиновая, нонандикислота
 $\text{HOOC-(CH}_2\text{)}_8\text{-COOH}$ себацಿನовая, декан дикислота.

Алынуу жолдору. Эки негиздүү карбон кислоталардын алынуу жолдору негизинен бир негиздүү карбон кислоталардын алынуу жолдоруна окшош болот.

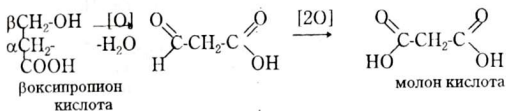
1. Эки атомдуу спирттердин окистендирүү жолдору аркылуу алса болот.



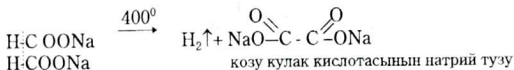
2. Динитрилдерди гидролиздөө жолу



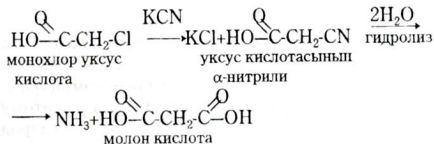
3. Окси кислоталарды окистендирүү жолу



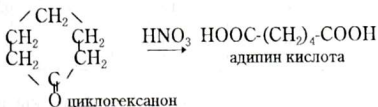
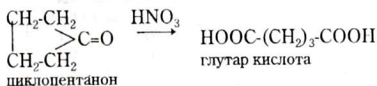
4. 400⁰С да формиат натрийди кайпаткан кезде водород бөлүнүп чыгат да козу кулак кислотасынын тузу пайда болот.



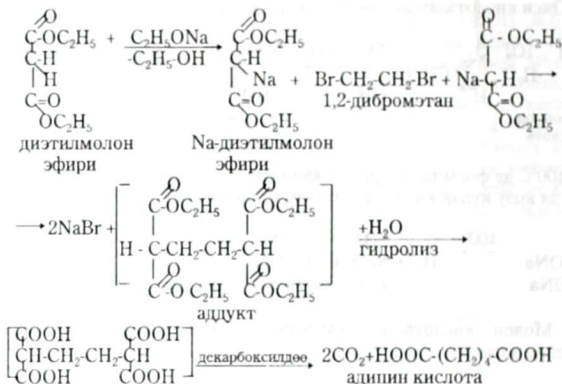
5. Молон кислотасы α-хлоруксус кислотасынан төмөнкүчө синтезделип алынат:



6. Шакекчеленген кетондорду коюлтулган азот кислотасы менен окистендиргенде эки негиздүү жогорку карбон кислоталар алынат:



7. Бир негиздүү, эки негиздүү кислоталар молон эфиринин жардамы менен төмөнкүчө синтезделет:



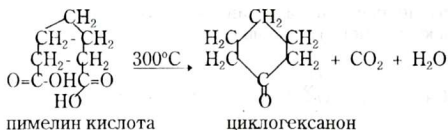
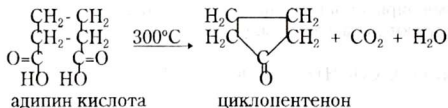
Физикалык касиеттери. Эки негиздүү карбон кислоталарын сууда жакшы эрүүчү, түссүз кристалдык заттар. Эки негиздүү кислоталардын гомологиялык катарларынын эрүү температурасы боюнча төмөнкүдөй закон ченемдүүлүк байкалат. Молекуласында жуп сандуу углерод атому бар кислоталардын эрүү температурасы дайыма так сандуу углерод атому бар молекуланыкына караганда жогору болот (7.3.1-таблицаны кара).

7.3.1-таблица

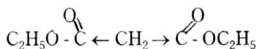
Эки негиздүү карбон кислоталардын физика - химиялык касиеттери

Кислотанын аттары	Формуласы	Эрүү тем-сы °C	Иондошуу константасы 25°C, $K_a \cdot 10^6, K_b \cdot 10^6$	
Козу кулак	HOOC-COOH	189,0	6500	6,1
Молон	HOOC-CH ₂ -COOH	135,6	171	0,2
Янтарь	HOOC-(CH ₂) ₂ -COOH	185,0	637	0,25
Глутарь	HOOC-(CH ₂) ₃ -COOH	97,5	4,7	0,29
Адипин	HOOC-(CH ₂) ₄ -COOH	153,0	37	0,24
Пимелин	HOOC-(CH ₂) ₅ -COOH	103,0	3,1	0,38
Пробковая	HOOC-(CH ₂) ₆ -COOH	140,0	2,6	0,25
Азелаиновая	HOOC-(CH ₂) ₇ -COOH	106,0	2,9	0,28
Себаиновая	HOOC-(CH ₂) ₈ -COOH	133,0	2,6	0,26

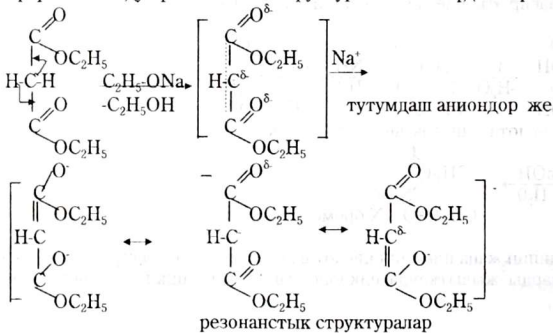
Химиялык касиеттери. Эки негиздүү карбон кислоталары молекуласында эки карбоксил COOH группалары болгондуктан бир негиздүү кислоталарга караганда күчтүү кислоталардан болгондугу менен айырмаланат. Эки карбоксил группасынын аралыгынын азайышы менен кислотанын иондошуу константалары көбөйөрү таблицадан



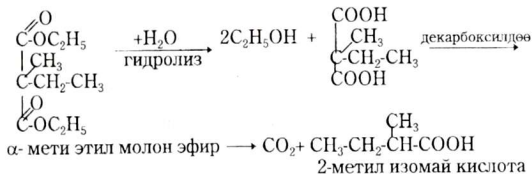
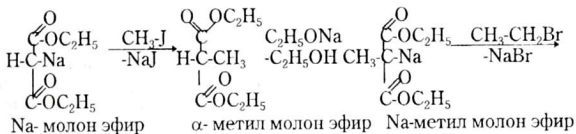
Эки негиздүү карбон кислоталардын өкүлдөрүнөн козу кулак кислотасы боекчулук иштеринде боек заттарды даярдоодо, жана да басмаканада кеңири колдонулат. Ал эми молон кислотасынын эфири-диэтил молон эфири синтез иштеринде бир эки негиздүү кислоталарды синтездөөдө өтө баалуу реактив болуп саналат.



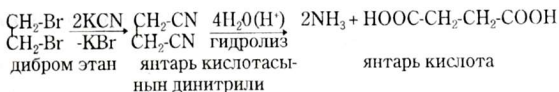
Молон эфириде метилен группасы - CH₂ эки жагынан тең карбоксил группалары менен чектелгендиктен эки водород атомдору кыймылдуу α-водород атомдору деп аталып, натрий металлын же алкогольтарды таасир эткенде натрий менен жеңил орун алмашып, натрий молон эфирин пайда кылат. Ал эми электрондук булутчалардын агымы карбоксил группаларын көздөй багытталгандыктан натрий молон эфиринин иондук резонанстык структурасы төмөнкүдөй көрсөтүлөт.



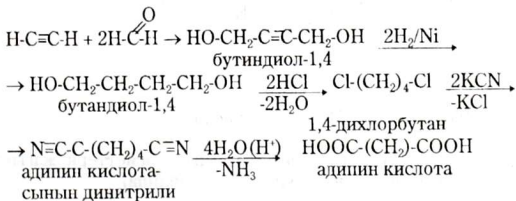
Эгерде натрий молон эфирине галоиддик алкилдерди таасир эткенде натрий металлы углеводороддук радикал менен орун алмашып, алкил молон эфири пайда кылат. Андан келип чыккан кошулманы гидролиздөө жана декарбоксилдөө аркылуу бир негиздүү карбон кислотасын алса болот.



Янтарь кислотасы янтардын калдыктарын өнөр жайларда буулантуу аркылуу алынат. Ал эми синтез жолу менен динитрилдерди гидролиздөөдө да алынат:



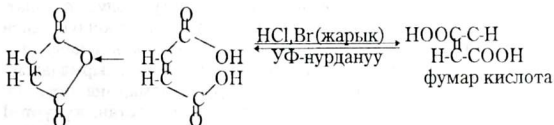
Өнөр жайларда синтездик була найлонду алууда баштапкы сырьё болуп саналган адипин кислотасы В. Реппин реакциясы боюнча ацетиленди кумурска альдегиди менен конденсациялап алышат:



Малеин жана фумар кислоталарынын физикалык касиеттери

Кислота	Эрүү температура °С	Сууда эригич-ти 25°С(%)	күйүү ккалл/ моль	тыгыздыгы Д ₂₀	Иондошуу константалары	
					К _{а1}	К _{а2}
малеин	130,5	78,7	1372,5	1,590	1,7 · 10 ²	2,6 · 10 ⁷
фумар	187	0,7	1339,8	1,635	9,3 · 10 ⁴ (18°)	1,9 · 10 ⁶ (18°С)

Малеин кислотасына галогеноводородду, бромду күндүн жарыгынын таасиринде кошкондо жана аны эриткенде тез эле фумар кислотасына айланат. Ал эми фумар кислотасы кыска толкундуу жарык нурлары менен нурландырганда гана малеин кислотасына айланат. Малеин кислотасында эки карбоксил группасы жанаша жайланышкандыктан бири бир менен реакцияга кирип, малеин ангидридин пайда кылат:



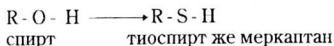
малеин ангидрид малеин кислота

Малеин кислотасы өнөр жайларда жогорку температурага туруктуу болгон шламассаларды, каттуулугу жагынан дат басбоочу болоттордон кем калышпаган стеклопластарды өндүрүүдө колдонулат. Бул материалдардан космос кораблдеринин тетиктери, ракеталардын, кемелердин корпустары даярдалат. Ошондой эле ирригациялык суу чарбаларынын трубалары электротехникалык жана курулуш материалдарынын эң негизги деталдары даярдалат. Ал эми малеин ангидриди диендик синтез реакцияларында кеңири колдонулат.

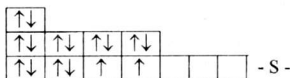
8. МОЛЕКУЛАДА КҮКҮРТҮ ЖАНА АЗОТУ БАР ОРГАНИКАЛЫК КОПУЛМАЛАР

8.1. Тиоспирттер. Тиоэфирлер жана башка күкүрттүн кошулмалары

Тиолдор (тиоспирттер) же меркаптандар деп аталган күкүрттүн кошулмалары кислороддун кошулмаларына абдан окшошуп кетет.

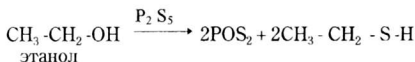


Мезгилдик системада күкүрт алтынчы группанын үчүнчү мезгилинен орун алгандыктан кислороддун аналогу болуп саналат. Сырткы электрондук катмарындагы алты валенттик электрондун экиси 3p-орбиталында жайланышкан (8.1-сүрөт) Электрондук катмары 2p-орбиталда бүтүүчү экинчи мезгилдин элементтеринен айырмаланып, үчүнчү мезгилдин элементтеринин электрондук катмарына беш 3d-орбиталы бар. Андыктан күчтү анча деле талап кылбастан, күкүрт d орбиталды пайдаланып, өзүнүн валенттүүлүк абалын көбөйтө алары белгилүү. Күкүрттүн электрондук формуласы: $1S^2 2S^2 2P^6 3S^2 3P^4$.



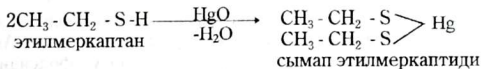
8.1 - сүрөт. Күкүрттүн валенттүүлүк абалы

Тиоспирттер төмөнкү жолдор менен алынат:

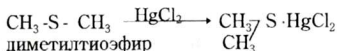


Физикалык касиеттери. Метилмеркаптан кадимки температурада газ. Ал эми анын бардык гомологдору, ошондой эле тиоэфирлери суюк же катуу заттар. Меркаптандар жана тиоэфирлер сууда начар эрийт, бирок органикалык эриткичтерде жакшы эригендиги менен айырмаланат. Бардык меркаптандар чириген капуста сыяктуу жыттанса, тескерисинче, тиоэфирлер жагымсыз жытка ээ болот.

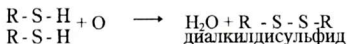
Химиялык касиеттери. Меркаптандар күчтүү кислоталык касиетте болуп, негиздер, оор металлдардын оксиддери жана гидроксиддери менен реакцияга киришет.



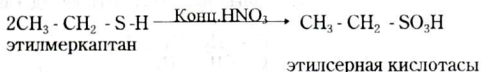
Тиоэфирлер оор металлдардын туздары менен комплекстүү кошулмаларды пайда кылат.



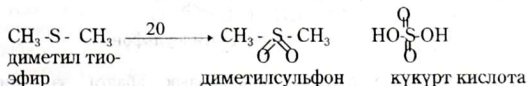
Тиоэфирлердин бул касиети согуштук маанидеги ууландыруучу ипирит затын аныктоодо чоң практикалык мааниси бар. Тиоспирттер, тиоэфирлер окистенүү реакциясына катышышат. Тиоспирттер абадагы кислород аркылуу окистенгенде диалкил - дисульфидди пайда кылат.



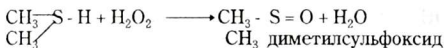
Диалкилдисульфиддер жаратылышта чесноктун составында болот. Тиоспирттер күчтүү окистендиргичтер, мисалы, куюлтулган азот кислотасы менен окистенгенде чектүү углеводороддордун сульфокислоталарын пайда кылат:



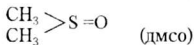
Бул кошулмаларды молекуласында бир гидроксил группасы - OH углеводород радикалы R - менен орун алмашкан күкүрт кислотасынын калдыгы катарында кароого болот. Тиоэфирлерди эң күчтүү окистендиргичтер концентрацияланган азот кислотасы HNO₃, KMnO₄ менен окистендиргенде сульфондор пайда болот.



Сульфоксиддер. Тиоэфирлерди акырындык менен водород перекисинин катышуусунда окистендиргенде, сульфоксиддер пайда болот:



Сульфоксиддер начар негиздик касиетке ээ болуп, күчтүү кислоталар менен реакцияга кирет да туздарды пайда кылат. Акыркы убактарда жакшы эриткич катарында диметилсульфоксиди чоң практикалык мааниге ээ болууда.

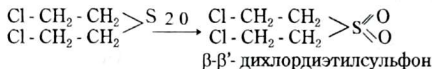
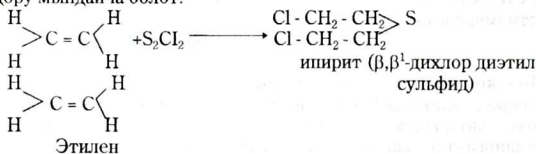


Бул эриткич жогорку диэлектрик туруктуулугуна ээ болуп, башка эриткичтерде диссоциацияланбаган заттарды диссоциациялап жиберет, бул болсо, көптөгөн гетеролитикалык реакциялардын жүрүшүн жеңилдетет дегендикке жатат.

Сульфондор. Жогоруда айтылгандай сульфондор бул тиоэфирлерди күчтүү окистендиргенде пайда болчу заттар. Сульфондордун жалпы формуласы төмөнкүчө:



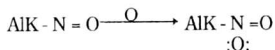
Сульфондордун пайда болуу реакциясы согуштук ууландыргыч зат ипирит газын дегазациялоодо (зыянсыздандыруу) колдонулуп жүрөт. Ипирит газынын алынышы жана аны зыянсыздандыруу (дегазация) жолдору мындайча болот.



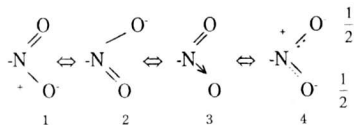
Сульфоксиддин түзүлүшү биополярдык абалга ээ. Мисалы, диметил сульфоксид:

азоту болгон органикалык кошулмалардын зор мааниси - биополимерлердин түзүлүшүн пайда кыла тургандыгында. (Мисалы, белоктор, нуклеин кислоталары). Мунсуз жандуу материянын жашашы мүмкүн эмес. Атмосфералык молекулалык азоттун айланышын изилдөө, органикалык биологиялык жана радиациялык химиянын негизин түзөт. Азотту иштетүүдө анын инерттүүлүгү ишти бир кыйла татаалдаштырат, (азотун, дисоциацияланыш энергиясы, 298°К де 950 кДж/мольго барабар, ал эми бир байланышынын үзүлүш энергиясы -525 кДж/мольго барабар). Ошондуктан, азотту анын окистерине же аммиака айландыруу жогорку температурада жана басымда ишке ашырылат. Ушул эле убакытта биологиялык системаларда али белгисиз калыбына келтиргич механизмдер аркылуу жумшак шарттарда өздөштүрүлөт. Демек, азыркы убактын негизги маселелеринин бири - бул азотту активдүү абалда алууга негизги өбөлгөлөрдү түзүү болуп саналат.

Нитрокошулмалар. Нитрокошулмаларда нитро группа - NO_2 углерод атому менен бириккен болот. Азот менен кислород атомунун байланышын нитрозокошулманын нитрокошулмага окистенүүсүнөн эле көрүүгө болот.



Бул жерде азот менен кислороддун ортосундагы байланыш азоттогу ашыкча (жуп) электрондун эсебинен болот. Азот өзүнүн жуп электронун берип, оң зарадалат, ал эми кислород аны кабыл алып терс электрдик касиетке ээ болот. Азотко караганда кислород электронго бир топ жакын болгондугуна байланыштуу азоттогу ашыкча жуп электрон кислороддун эки атомуна карай жылышкан абалга (поляризацияланган) жетишет. Түзүлүшү боюнча нитро группанын абалы төмөнкүчө көрсөтүлөт:

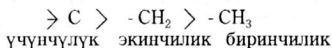


Атомдордун ядро аралыгын ченеген кезде N-O аралыгы ($1,20\text{Å}$) экендиги

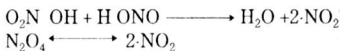
аныкталып, $\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array}$ бурчу 130° түзгөн. Бул болсо нитро группанын

жогоруда көрсөтүлгөн 4 - структуралык формулалардын төртүнчүсү туура келерин ырастайт. Нитрогруппасы электронго бир кыйла жакын болгондуктан эң күчтүү электрофилдик орун басарлардан болот.

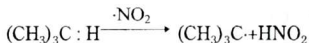
нитроалкандардын чыгышы 60 пайызга жеткен. Нитрленүү реакциясынын ылдамдыгы үчүнчүлүк углевод атомунда углеводдун экинчилик атомуна караганда тез, ал эми экинчилик атомдо биринчилик атомдогудан тез жүрөт, ал эми экинчилик атомдо биринчилик атомго караганда нитрленүү ылдамдыгы тез болот.



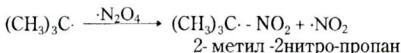
Суялтулган азот кислотасында жана азоттун төрт оксиди менен нитрлөө реакциясынын механизми радикалдуу абалда жүрөт. (А. И. Титов). Азот кислотасы нитрлөө реакциясына активдүүлүгү начар болгондуктан ал негизинен азоттун кош окисин пайда кылат. Ал эми суялтулган азот кислотасы азоттун оксиддерин жана азоттуу кислотанын пайда болушуна негиз түзөт.



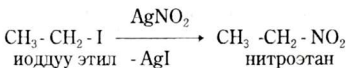
Изобутанды нитрлөө реакциясынын схемасы:



үчүнчүлүк бутил



Иод жана бром алкандар менен күмүштүн нитритинин орун алмашуу реакциясы Коноваловдун ачылышына чейин нитрокошулмаларды алуунун бирден-бир жолу (В. Мейер, 1832-ж) болгондугу химия илиминен белгилүү.

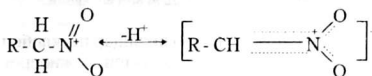


8.2.1-таблица

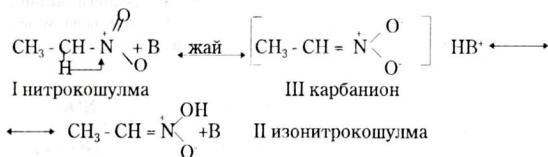
Нитрокошулмалардын физикалык касиети

Аттары	Формула	Температура °C		Тыгыздыгы Д ₄ ²⁰
		Эрүү тем.	Кайноо тем.	
Нитрометан	CH ₃ NO ₂	-28,5	101,2	1,138
Нитроэтан	CH ₃ CH ₂ NO ₂	-89,5	114,1	1,050
1. Нитропропан	CH ₃ HC ₂ CH ₂ NO ₂	-103,9	131,2	1,001
2. Нитропропан	CH ₃ CHCH ₃ NO ₂	-91,3	120,2	0,998

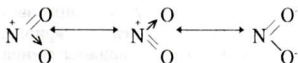
Химиялык касиети. Негиздик чөйрөдө нитрогруппанын электрофильдик касиети күчөгөндүктөн α -углерод атомунан протон ажырап чыгышына өбөлгө түзүп, натыйжада карбанион пайда болот:



Нитроалкандардын көптөгөн реакциялары метил, метилен жана метин группаларындагы кыймылдуу водород атомунун катышуусунда жүрөт. Нитрокошулмалардын таутомериясы электрондордун тыгыздыгы нитро группадагы кислород атомдоруна жылышкандыктан биринчилик жана экинчилик нитроалкандар күчтүү CH -кислоталар болушуп, нитро жана изонитро кошулмаларда - таутомериялык өзгөрүүлөрдү пайда кылыт:

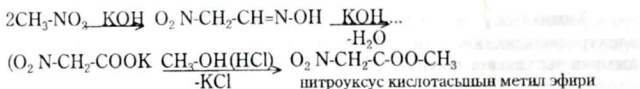


Жогоруда нитро группасынын изо-формаларында көрсөтүлгөндөй нитрит иону амбиденттик ион деп аталат.

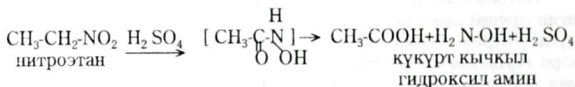


Амбиденттик ион деп заряддары эки атомдун ортосунда бөлүнгөн анионду атайбыз. Жогоруда көрсөтүлгөн нитрит иону амбиденттик ион болот. Амбиденттик анион боюнча Корнблум төмөнкүдөй эреже сунуш кылат: SN_2 механизми боюнча амбиденттик аниондор көбүрөөк нуклеофильдик бөлүкчө менен реакцияга кирсе, ал эми көбүрөөк терс заряддалган бөлүгү SN_1 механизми боюнча реакцияга кирүүгө жөндөмдүү.

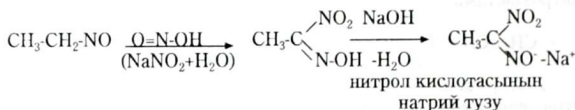
Биринчилик жана экинчилик нитроалкандар акырындык менен негиздерде эрип, туздарды пайда кылышат, ал эми туздарга күчтүү кислоталар таасир эткенде изонитрокошулмаларды пайда кылат. Коюлтулган щелочтордун таасиринде нитроалкандар терең өзгөрүүлөргө дуушар болот. Нитрометанга 40 пайыздуу калий жегичин таасир эткенде метазон кислотасына, аны гидролиздегенде нитроуксус кислотасына ажырап кетет.



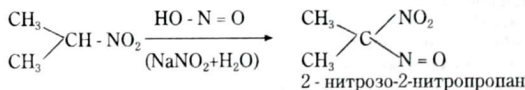
Коюлтулган 85% дуу күкүрт кислотасы нитроалкандарды карбон кислотасына жана гидроксил аминге гидролиздеп жиберет (В. Мейер, 1879 - ж.).



Бул реакция гидроксил аминди алуунун өнөр жайлык жолуна кирет. Биринчилик нитроалкандар азоттуу кислота менен реакцияга кирип, нитрол кислотасын пайда кылат, нейтралдашкан кезде каракызгымтыл түстөгү тузду пайда кылат. Бул реакция биринчилик аминдерди ачуудагы түстүү реакция болуп саналат.



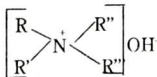
Экинчилик нитроалкандар ушул эле шартта түссүз нитрозо - нитрокошулмаларды пайда кылат, эритмелерде мисалы эфирде, хлороформдо кырмызы түстү берет. Бул реакциянын жардамы менен calorиметр аркылуу экинчилик нитроалкандарды аныкташат.



Үчүнчүлүк нитроалкандар азоттуу кислота менен реакцияга кирбейт. Анчалык көп эмес углерод атому бар нитроалкандар башка органикалык заттардын аралашмасы менен химиялык булаларды жана пластмасаларды эритүүчү эриткич катарында да кызмат аткарат. Ошону менен бирге нитроалкандар жана нитроспирттер жарылгыч заттарды алууда негизги сырьё болуп саналат.

8.3. Алифатик катардагы аминдер

Аминдер деп аммиактын жана аммоний гидрат оксидинин туундусу катарында каралып, бир нече водород атомдору углеводород радикалдары менен орун алмашуудан пайда болгон кошулмалар эсептелет. Аминдин молекуласындагы углеводород радикалынын санына карата аминдер үчкө бөлүнөт. Алар:



Төртүнчүлүк
негиз



Биришчилик
амин



Экигчилик
амин



Үчүнчүлүк
амин

Аминдер да аммонийдин кошулмаларына окшош негиздерди жана туздарды пайда кылат.



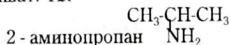
хлордуу аммоний тузу



төрт алкил аммоний тузу

Аминдердин составындагы углеводород радикалы бирдей же ар түрдүүчө болушу да мүмкүн.

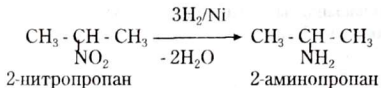
Аминдердин номенклатурасы жана изомериясы. Номенклатура. Аминдердин атын атоодо көбүнчө радикалдардын атына амин деген сөздү кошуп жазышат. Метил амин CH_3-NH_2 диметил амин $(CH_3)_2NH$, үч метил амин $(CH_3)_3N$ метил этил амин - $CH_3-N-C_2H_5$. Эл аралык номенклатура боюнча таталыраак түзүлүштөгү аминдерди атоодо амин группасынын - NH_2 ордун номерлер менен көрсөтүп акыркы санга карата чектүү углеводороддун атын берип ага амин деген сөздү кошуп жазышат. Ал



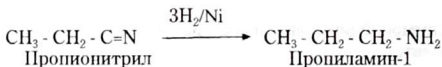
Изомерия. Аминдердин изомериясы углерод атомунун чынжырынын бутакталышына жана амин группасынын $-NH_2$ жайланышынын абалына жараша болот. Аминдерде мындан башка метомерия курулушу байкалат. Буга метилпропил амин $(CH_3)(C_3H_7)NH$ диэтиламинге $(C_2H_5)_2NH$ метамерди кошсок болот. Анткени экөөнүн тең жалпы формасы $C_4H_{10}NH$ менен белгиленет.

Алынуу жолдору. 1. Жаратылышта аминдер составында азоту бар заттардын бактериялардын жардмында чириген кезде пайда болот. Айрыкча белоктордогу амин кислоталарынын ажыралыш кезиндегиси. Мындай процесс көбүнчө адамдардын жана жаныбарлардын ичегилеринде жүрө тургандыгы белгилүү.

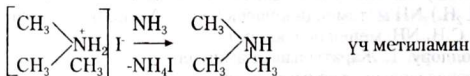
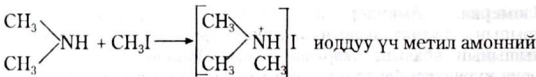
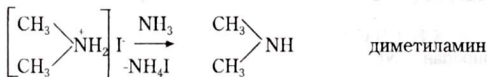
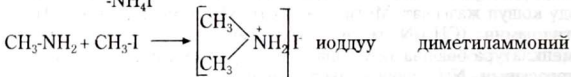
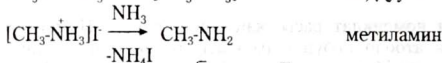
2. а) Нитроалкандардын пикель катализаторлордун катышуусунда спирттик чөйрөдө (метанол) 40-50⁰С да 60-100 атм. басымда калыбына келтирүү жолу менен алууга болот. Нитрометан, нитроэтан, нитропропандар 92-98 % аминге айланат.



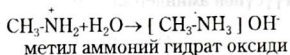
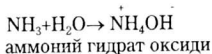
б/ Нитрилдерди катализаторлордун жардамы менен калыбына келтирүүдө аминдер алынат:



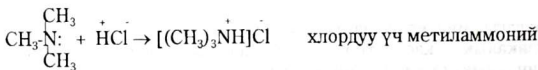
3. Галогеналкандарды басым астында спирттик эритмеде жылытуу аркылуу аммиак менен иштетүүдө аминдердин аралашмасы пайда болот. (А. Гофман, 1849-жыл).



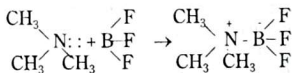
Химиялык касиеттери. Амндер химиялык касиеттери жагынан негизинен амин группасынын өзгөрүшү менен жүргөн реакциялар аркылуу мүнөздөлөт. Бардык амндер күчтүү негиздик касиетке ээ. Аммиактын туундусу деп каралгандыктан, негиздик касиетке ээ болууга азоттогу ашыкча жуп электрондор себептүү болот. Эгерде кандайдыр бир амндди сууда эритип эритмени лакмус менен сынап көрсөк, биз аммиакта болгон учурдагыдай эле щелочтуу чөйрөнү байкайбыз:



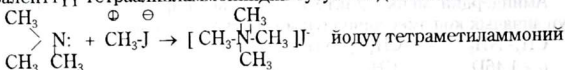
Демек, амндер негиздик касиетке ээ. Алар негизинен органикалык негиздер деп да аталат. Мында амндер чектүү углеводороддордон өндүрүлгөндөрүнөн болуп саналат. Ал тургай аммиакка караганда бир кыйла күчтүү негиздер экендиги байкалат. Бирок, амндер амиакка караганда эмне үчүн бир кыйла күчтүү негиздер болуп саналат? себеби амндер аммиактын молекуласында углеводород радикалдары болгондугу менен айырмалангандыктан, радикалдар азоттун атомуна таасир этет. Бизге CH_3 -радикалы өзүнөн коваленттик байланыштын электрондорун өзүнөн түрткөн мисалдар да белгилүү. Мына ушул себептен амндерде C-N байланыштарынын электрондук булуту азот жакка бир канча жылат. Ошонун негизинде азоттогу электрондук тыгыздык өсөт да, водород ионун молекулада бекем кармап турат. Суунун гидроксил группасы бир кыйла эркин болуп калат да, кошулманын негиздик касиети жогору болот. Амндер кислоталар менен реакцияга кирип (минералдык кислоталар) туздарды пайда кылат.



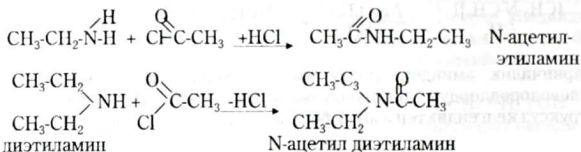
Амндер апротондуу кислоталар менен да аракеттенишип: комплекстик кошулманы пайда кылат.



Үчүнчүлүк амндер галогеноалкандар менен реакцияланып төрт коваленттүү тетраалкиламмонийдин тузун пайда кылат.



катышат. Ацилдөө реакциясы деп амин группасындагы водород атомдорун кислота калдыгы $-\text{CH}_3\text{CO}$ аци группасы менен алмашуу реакциясы аталат.



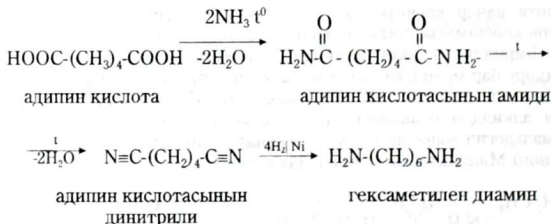
Ацилдөө жөндөмдүүлүгү боюнча этил амин кислоталар алардын ангидриддери жана хлорангидриддери төмөнкүчө жазылат:



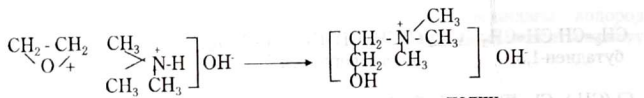
Аминдердин ацилдик кошулмаларын гидролиздегенде баштапкы заттар пайда болот. Ацилдөө реакциясы биринчилик, экинчилик аминдер үчүн сапаттык анализдөө иштеринде аминдердин аралашмаларынан бөлүүдө колдонулат.

Диаминдер. Диаминдердин ичинен практикалык мааниге ээ болгондору гексаметилендиамин. Техникада синтетикалык буланы, найлон -6,6 алуудагы баштапкы сырьё болгон гексаметилен диамин эки жол менен: адипин кислотасынын жана 1,4 - дихлорбутандан алынат.

а) Гексаметилендиаминдин адипин кислотасынан алынышы:

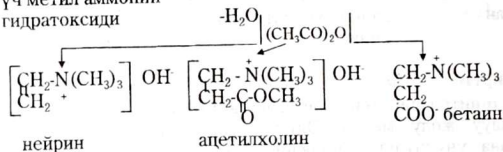


б) 1,4 - дихлорбутандан алынышы:



үч метил аммоний гидратоксиди

холин

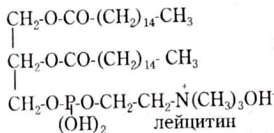


нейрин

ацетилхолин

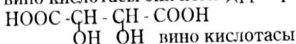
бетаин

Бетаин биринчи жолу кан кызылчасынын согунан бөлүнүп алынган. Холин кан басымын төмөндөтүүчү физиологиялык жактан өтө активдүү заттардын катарына кошулат. Ферменттер холин эстеразалар жана коферменттердин таасири астында нерв клеткасынын бүткөн жеринде холинден жана уксус кислотасынан синтезделүүчү, нерв ткандарын дүүлүктүрүүгө катышуучу жана борбордук нерв системасынын ишмердүүлүгү үчүн ацетил холиндин мааниси чоң. Холин болсо мээ жана нерв ткандарында, жумуртканын сарысында фосфору бар лецитиндердин жаратылыштагы май сыяктуу заттардын составдык бөлүгү болуп саналат.



9. ОКСИКАРБОН КИСЛОТАЛАРЫ ЖАНА ОПТИКАЛЫК ИЗОМЕРИЯ

Оксикислоталар деп молекуласынын составында карбоксил - COOH группасынан, бир же бир нече гидроксил - OH группасы болгон кошулмалар аталат. Оксикислоталардын молекуласында карбоксил группасынын саны оксикислотанын негиздүүлүгүн көрсөтсө, ал эми гидроксил саны кислотанын атомдуулугун көрсөтөт. Мисалы, сүт кислотасы $\text{CH}_3 - \text{CHOH} - \text{COOH}$ бир негиздүү эки атомду кислота болсо, ал эми алма кислотасы $\text{HOOC} - \text{CHOH} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$ эки негиздүү үч атомдуу жана вино кислотасы эки негиздүү төрт атомдуу кислота болуп саналат:



Бир негиздүү эки атомдуу оксикислоталар. Оксикислотарда карбоксил жана гидроксил группаларынын бири-бирине салыштырмалуу жайланышын α , β , γ , δ , ϵ оксикарбон кислоталары деп, алар грек алфавити аркылуу аталышат.

Изомериясы жана номенклатурасы. Оксикислоталардын изомериясы углерод скелетинин абалына жараша болот. Бир негиздүү оксикислоталардын гомологиялык катары оксикумурска же көмүр кислоталарынан башталат. Андан кийин гликоль же оксикумурска кислотасы. $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{COOH}$

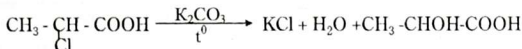
Бул эки кислотанын структуралык изомерлери жок. Кийинки оксикислота гидроксил группасынын жайланышына карата сүт жана β -оксипропион кислота болуп эки изомерге ээ $\text{CH}_3-\text{CHON}-\text{COOH}$; $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$

Молекуласында 4 углерод атому бар кислотанын 5 структуралык изомери болот: Алар:

$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\text{OH}}{\text{C}}-\text{COOH}$	α -оксимай кислота
$\text{CH}_3-\text{CHON}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	2-оксибутан кислота
$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$	β -оксимай кислота
	3-окси бутан кислота
	γ -оксимай кислотасы
	4-оксибутан кислотасы
$\text{CH}_3 \begin{array}{l} \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \end{array} \text{COOH}$	α -окси изомай кислота
$\text{CH}_3 \begin{array}{l} \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \end{array} \text{COOH}$	2-метил 2-оксипропион кислота
$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{OH}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{COOH}$	β -окси-изомай кислота
	2-метил 4-окси изовалериан кислота

Оксикислоталардын атын атоодо кээде, кайсы заттан табылгандыгына карап аташат. Атап айтканда сүт кислотасы $\text{CH}_3-\text{CHON}-\text{COOH}$. Мындан башка бир негиздүү кислоталардын аттарына "ОКСИ" - деген сөздү кошуу менен аташат. Ал эми окси группаларынын абалын грек тамгалары аркылуу көрсөтөт. Систематикалык номенклатура боюнча оксикислоталардын атын атоодо карбоксил группасынан баштап номерлөөнү жүргүзүп, акыркы сан боюнча кислотанын атын аташат (жогоруда көрсөтүлгөндөй).

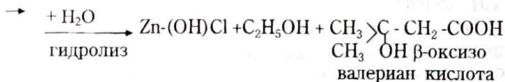
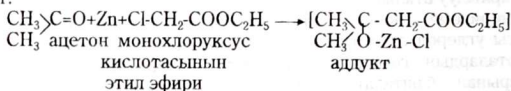
Алышуу жолдору. Галоген карбон кислоталарынын калий карбонатынын эритмесинде жылытуу аркылуу алынат:



α -хлорпропион кислота

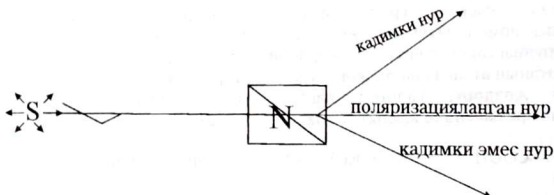
α -оксипропион же сүт кислота

β -оксикислоталар Реформатскийдин реакциясынын негизинде алдегиддерге же кетондорго цинк чаңынын катышуусунда галогенокарбон кислоталардын татаал эфирлерин таасир этүүдөн алууга болот:



Физикалык касиеттери. Оксикислоталар суюк же кристалдык заттар. Бир негиздүү карбон кислоталарына караганда сууда жакшы эришет. Молекулалык массасы аз болгон оксикислоталар суу менен бардык катышта аралашат. Оксикислоталардын физикалык касиеттери боюнча эң маанилүүсү алардын оптикалык активдүүлүк касиетке ээ болуусу.

Оптикалык активдүүлүк. XVII кылымда Ньютондун, Гюгенстин заманында кээ бир заттар, мисалы камфора, канттын эритмеси, хлораттар, кварцтын кээ бир түрлөрү аркылуу поляризацияланган жарык нуру өткөн кезде өзүнүн баштапкы абалын өзгөртүп, оңго же солго бурулуу менен чыгып кеткен. Ушундай касиетке ээ болгон заттарды оптикалык активдүү заттар деп, ал эми бул кубулуштун өзүн оптикалык активдүүлүк деп аташкан. Эгерде ак жарыкты натрий лампасы аркылуу өткөрсө жети жарык нурунун бир түрү өтүп калган алты нуру лампочкадан өтпөйт. Натрий лампочкасынан өткөн жарык нурдун бул түрү монохроматикалык жарык нуру деп аталат. Монохроматикалык жарык нурун Николдун призмасы аркылуу өткөргөндө призмадан өткөн нур үчкө бөлүнөт: тегиздиктин үстүндө термелүүчү кадимки нур, тегиздиктин астында термелүүчү нур кадимки эмес нур жана тегиздикте термелүүчү поляризацияланган нур деп аталат.

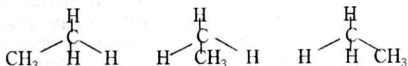


9.1 - сүрөт. Полоризацияланган нурдун алынуу схемасы

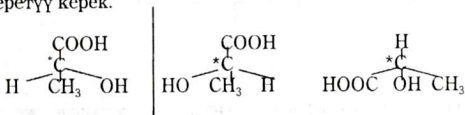
Эгерде сүрөттө көрсөтүлгөн поляризацияланган нурду метандын молекуласы аркылуу өткөргөндө нурдун жутулушу менен чыккан багыттары бири - бирине сөзсүз дал келишет:



2. Эгерде метандын молекуласындагы төрт водород атомунун бирин метил радикалы менен орун алмаштырсак, анда да жутулган жана чыккан поляризациялаган нурдун багыттары бири - бирине дал келишет:

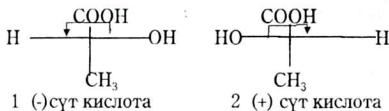


3. Метандын молекуласындагы экинчи водород атомун карбоксил - COOH группасын, 3-атомун гидроксил OH группасы менен алмаштырганда поляризацияланган нурдун жутулушу жана чыккан багыттары бири-бирине дал келишпейт. Аларды дал келтирүү үчүн полярометрдин окуярын оңго же солго бир нече градуска (+3° же -3°) тегеретүү керек.

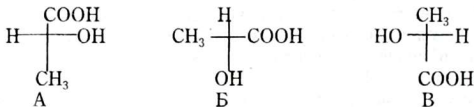


Жогоруда көрсөтүлгөн сүт кислотасынын молекуласында борбордук углерод атому ассиметриялуу, башкача айтканда үч симметрия элементтери (симметрия элементтерине: октук, борбордук, тегиздик симметриясы) жоктугу, молекула тегиздиктен мейкиндикке жайгашкан абалда болот. Мындай түзүлүштөгү молекулалар оптикалык жактан активдүү деп аталат. Л.Пастер 1860-жылы органикалык кошулмалардын оптикалык жактан активдүүлүк касиетке ээ болушунун себеби, молекуланы түзгөн атомдордун ассиметриялуулугунда деп көрсөткөн. Голландиялык окумуштуу Я.Вант-Гофф жана француз окумуштуусу А.Ле - Бел 1874-жылы оптикалык активдүүлүктүн себебин тетраэдрдик теориянын негизинде далилдепкен. Ассиметриялуу молекуланын поляризацияланган жарык нурунун тегиздигинде айланышынын физикалык мааниси молекуланын жарык энергиясын жутулушунда болот. Электрондор төмөнкү орбиталдан жогорку орбиталга өткөн кезде ал электрондордун ордунда «боштук тешик» пайда болот. Молекуланын башка болугүндөгү электрондор ушул «боштук тешик» аркылуу бурама спирал түрүндө жылышат. Бул электрондук агымдардын айлануусунун

багыты оң жана сол изомерлердин багытына карама каршы болот. Электрондордун бул айлануу кыймылы молекула чыгарган жарык толкундарында кошумча магниттик абалды пайда кылып, натыйжада молекуланын поляризацияланган нурдун тегиздигинде айлангышын пайда кылат. Мисалы, сүт кислотасынын элементардык составы, химиялык касиеттери бирдей болгон эки кислотадан турат. Бул эки сүт кислота оптикалык жана физиологиялык касиеттери жагынан айырмаланат. Эки сүт кислотасынын бири поляризацияланган нурун тегиздигине оңго (+) бурулса, экинчиси солго (-) бурулат. Изомерлердин (+) жана (-) формалары бири-бирине антиподдор болуп эсептелип, алар энантиоморфтук формалар деп аталышат, (грек сөзү “энантиос” карама-каршы дегенди билдирет). Оң жана сол формадагы молекулалык кошулмалар оптикалык жактан активдүү эмес деп аталышат, себеби молекулалардын ичинде кармаша-каршы белгилердин өз ара жоюулушу (компенсацияланышы) жүрөт. Бул оптикалык жактан активдүү эмес заттардын аралашмасы рацематтык аралашмалар же рацематтар деп аталат. Көбүнчө оптикалык активдүү заттарды алардын проекциялык формалары аркылуу көрсөтүшөт. Проекциялык формалардын тегиздиктеги чиймеси тетраэдрдик моделине туура келет. Мисалы, сүт кислотасынын формуласы.



Проекциялык формулалардын тегиздиктин астынан же үстү жагынан байланышына карата сүт кислотасын төмөнкүчө жазууга болот:

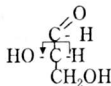


Формула А жана Б бири-бирине эквиваленттүү эмес антиподдорду сүрөттөйт, ал эми В жана А эквиваленттүү. Эки формуланын бири-бирине дал келбеген түрүн “хиралдуулук”- деп аталат. Ал эми бири-бирине дал келген (күзгүдөгү көрүнүшү сыяктуу) формуласын “ахиральдуулук”-деп аталат. Оптикалык активдүү молекулалардын абсолюттук конфигурациясын химиялык жол менен аныктоо мүмкүн эмес. Бирок химиялык реакциялардын жардамы менен ассимметриялык борбордун конфигурациясын бузбай бири-бирине айландырууга болот (+формасы- формага).

Молекуланын абсолюттук конфигурациясы физикалык жана химиялык жолдор аркылуу аныкталат. 1895-жылга чейин оптикалык активдүү заттардын абсолюттук конфигурациясын аныктоо мүмкүн болбогон, 1951-жылдан баштап физикалык методдордун жардамы менен (ИК, ЯМР-спектроскопия, рентгеноструктуралык анализ, УФ-спектроскопия, дипольдук момент ж.б.) оптикалык активдүү заттардын чыныгы (абсолюттук) конфигурациясын аныктоого мүмкүн болуп калды. Оптикалык активдүү заттардын салыштырмалуу конфигурациясын аныктоо үчүн 1891-жылы Э.Фипер жана 1906-жылы Розанов салыштырмалуу “үлгү” катарында глицерин альдегидин сунуш кылышат.



d (+) глицерин альдегид



l (-) глицерин альдегид

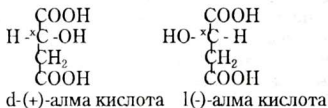
Формулада көрсөтүлгөндөй альдегид группасынын $-COH-$ водород атомунан гидроксил $-OH$ группасын карай стрелка жүргүзгөндө, анын багыты саат жебесинин багытына дал келсе оңго (+) бурулуучу, тескерисинчеси солго (-) бурулуучу, оптикалык активдүү заттар деп кароону сунуш кылышкан,, жалпысынан оң оптикалык активдүү заттарды D- катарлар деп, же d (+)- формасы, сол заттарды L-катарлар же l(-)-формасы деп ажыратууну сунуш кылышкан. Ушул эреженин жардамы менен көптөгөн оптикалык активдүү заттардын катарлары аныкталган 1951- жылы рентгеноструктуралык анализдин жардамы менен глицерин альдегидинин көрсөтүлүшү туура деп табылды. Заттардын оптикалык жактан активдүү болушу, кээде молекулада симметриясы жоюлган атомдордун болбогон учурунда да учурап калышы мүмкүн. Мындай убакта молекулалык асимметриялуулук деп аталат, башкача айтканда ассимметриялуулук касиетке молекуланын ээ болгонун толук негизде байкоого болот. Оптикалык активдүү заттардын бурулуу бурчу поляриметрдин жардамы менен аныкталат.

$$[\alpha]_d^t = \frac{a}{l \cdot c}$$

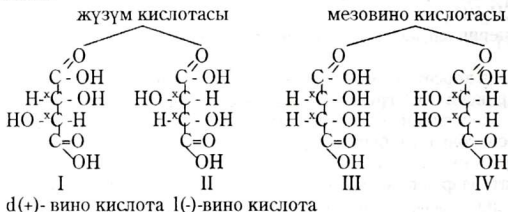
D - спектрдин сары тилкеси; α -салыштырма бурулуу чоңдугу; t - оптикалык активдүүлүктү өлчөөдөгү температура; a-байкалуучу бурулуу бурчу; c - эритменин концентрациясы; l - катмардын калыңдыгы

Эки негиздүү оксикислоталар. Алма же оксиянтар кислотанын молекуласында бир асимметриялуу углерод атому болгондуктан ал эки оптикалык изомерге ээ болот. (+) жана (-) алма кислоталары жана

рацематтык аралашма (\pm) - алма кислотасы белгилүү: Заттардын оптикалык изомерлеринин саны 2^n формуласы боюнча аныкталат. n-молекулада симметриясы жоюлган атомдор саны.



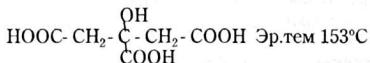
Алма кислотасы, алмада жүзүм согунда жана башка жемиштерде кездешет. Эки негиздүү оксикислота, вино кислотасында симметриясы жоюлган эки углерод атому болгондуктан 4 оптикалык изомерияга ээ болот.



Оң (+) жана сол (-) вино кислотасынын аралашмасы оптикалык жактан активдүү эмес форма жүзүм кислотасы деп аталат. Ал эми III жана IV форма (+) жана (-) абалдардын өз ара аркеттенүүсү молекуланын ичинде жүргөндүктөн мезо - вино кислотасы же мезо форма деп аталат. Вино кислотасынын оптикалык изомери бири-биринен физико-химиялык касиеттери жагынан айырмаланышат.

(+) - Вино кислотасы, виолорду даярдоодо пайда болот, анын орто тузуна караганда кычкыл калий тузу сууда начар эрийт. (-)-Вино кислотасы анын антиподу, жүзүм кислотасынан бөлүнүп алынган. Вино кислотасынын бардык изомерлерин щелоч менен кайнаткан кезде мезо вино кислотасы пайда болот.

Үч негиздүү оксикислота. Лимон кислотасы.

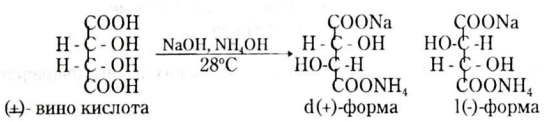


Лимон кислотасы бөрү карагаттын, кант кызылчасынын жана жүзүм согунун составында, айрыкча бышып жетиле элек лимондун составында

кездешет. Техникада лимон кислотасын глюкозаны лимон кычкыл ачытуу жолу менен алышат. Лимон кислотасы тамак өнөр жайында, медицинада жана текстиль өнөр жайларында боекчулук иштеринде колдонулат.

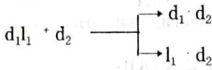
Рацематтарды оптикалык антиподдорго ажыратуунун жолдору. Алар негизинен үч жол аркылуу 1) механикалык, 2) биологиялык, 3) химиялык жолдор аркылуу бөлүнөт.

1. Механикалык жол. Белгилүү шартта рацематтык аралашмалардын туздары көлөмдөрү ар түрдүү болгон кристаллдар түрүндө бөлүнүп калышат. Аларды көлөмүнө жараша бири - биринин эң жеңил механикалык жол менен ажыратып алса болот. Мисалы, 28 °Cда төмөнкү температурада вино кислотасынын натрий аммоний тузу эки түрдүү кристаллдарды ийне жана пластинка сыяктуу кристаллдарды пайда кылуу менен чөкмө чөгөт. Пайда болгон кристаллдарды, лупанын жана пинцеттин жардамы менен оңой эле ажыратууга болот.



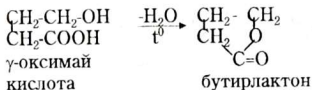
2. Биологиялык жол. Рацематтарды биологиялык жол менен ажыратууда ар түрдүү микроорганизмдерди пайдаланышат. Анын үчүн рацематтардын арасында микроорганизмдерди өстүрөт. Рацематтардын бир формасын микроорганизмдер жеп түгөтүп, экинчиси калат. Мисалы, жүзүм кислотасында микроорганизмди өстүргөндө (чернильная плесень) (+) - вино кислотасын өстүрүлгөн микроорганизм жеп, эритмеде таза түрүндө (-) - вино кислотасы гана кала тургандыгы аныкталган.

3. Химиялык жол. Рацематтарга оптикалык активдүү заттардын туздарын таасир эткенде төмөнкү схема боюнча алардын оптикалык активдүү кошулмалары пайда болот. Пайда болгон кошулмалардан керектүү затты ажыратып алышат.



Химиялык касиеттери. Оксикислоталар карбонил группасына мүнөздүү болгон бардык реакцияларга катышат. Ошондой эле жалаң оксикислоталарга мүнөздүү болгон реакцияларды да берет.

1. Карбоксил группасына мүнөздүү болгон реакциялар: Оксикислоталар бир негиздүү карбон кислоталарга караганда күчтүү кислоталар болуп саналат. Гидроксил группасы карбоксилге канчалык жакын жайлашыпса -I- эффекттин таасиринде ошончолук кислоталык



9.1. Альдегидо – жана кетокислоталар

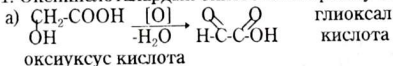
Альдегидо- жана кетокислоталар деп молекуласынын составында альдегиддик СОН жана карбонильдик СО группалары бар кислоталар аталат. Альдегидо- жана кетокислоталардын жөнөкөй өкүлдөрүнө төмөнкүлөр кирет:

1. $\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$ глиоксал кислота
2. $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$ пировиноград кислота
3. $\text{HO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$ щавелевоуксус кислота
4. $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$ ацетоуксус кислота

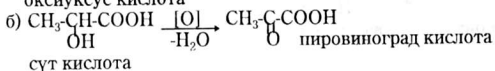
Изомериясы жана номенклатурасы. Альдегидо- жана кетокислоталар көбүнчө алынуу жолдоруна байланыштуу тарыхый аттар колдонулат (жогоруда көрсөтүлгөн кислотанын аттары). Рационалдык номенклатура да абдан сейрек колдонулат. Мисалы, кетопропион кислота. Ал эми систематикалык номенклатура боюнча альдегидо кетокислоталардын аттарын атоодо кислотанын атына “оксо” - деген сөздүн ордун көрсөтүү менен кошо жазылат. Мисалы; 2-оксопропион кислота.

Алынуу жолдору. Кээ бир альдегидо жана кетокислоталар, мисалы, глиоксал жана пировиноград кислоталары жандуу организмдердин зат алмашуу процессинде аралык продукттар катарында мааниге ээ болушкандыктан жаратылышта өсүмдүктөр дүйнөсүндө эң кеңири таралган. Синтез жолу менен төмөнкүчө алынат:

1. Оксикислоталардын окистениши аркылуу алынат.

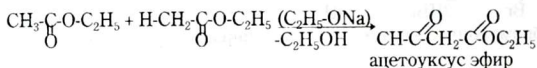


оксиуксус кислота

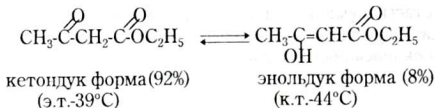


сүт кислота

этил спиртин таасир этүүдөн алынат. Ошондой эле ацетоуксус эфирин эки молекула уксус этил эфирин жылытуу менен конденсациялап алынат:

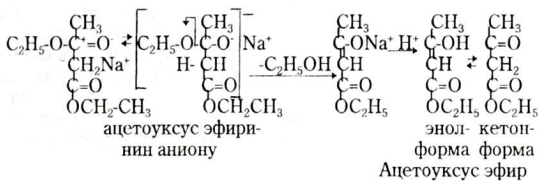


Ацетоуксус эфири төмөндөгүдөй кето- энольдук таутомерияга ээ болот:

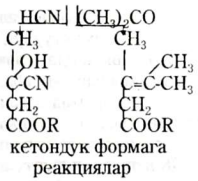
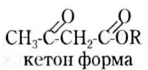


Таутомерия. Изомерлердин көпчүлүгү кадимки температурада туруктуу келишип бири - бирине айланбайт. Ошондой болсо да изомерлердин кээ бир түрлөрү кадимки температурада бир формасы экинчи формага өтүп тураары белгилүү болгон. Изомерлердин бул түрүн XIX кылымдын 60-жылдарында эле А.М.Бутлеров тарабынан таутомерия кубулушу деп аталган болчу. А.М.Бутлеровдун аныктамасы боюнча таутомерия кубулушун эки же андан көп изомерлердин бири - бирине өтүп туруучу, белгилүү составы жана молекулалык салмагы болгон бир эле заттын тең салмактуулук абалы деп көрсөтөт. Ал эми француз окумуштуусу Лаар (1885-жыл) таутомерия кубулушун бир эле заттын өзүнө мүнөздүү болгон эки структуралык формула менен химиялык реакцияга эки жактуу катышуу мүмкүнчүлүгү деп көрсөтөт. Таутомериялык изомерлердин бар экендигин аналитикалык жол менен аныктап, алар бири - биринен таза түрүндө бөлүнүп алынса десматропия деп аталат. Таутомерлердин тең салмактуулуктагы аралашмасы аллелотроптук аралашма деп аталат. Эгерде таутомердик аралашмада экөөнүн бири абдан аз санда болуп, анын маанисин аналитикалык жол менен да аныктоого мүмкүн эмес болуп, аны бөлүп алуу жөнүндө эч кандай сөз болушу мүмкүн эмес. Ошондуктан форма жөнүндө божомол гана сөз айтылса мындай учурда псевдомерия деп аталат. Жогоруда көрсөтүлгөн ацетоуксус эфирин -78°C муздаткан кезде 92 % кетондук форма кристаллдык абалга өтөт, ал эми 8% энолдук форма май сыяктуу суюк абалында бөлүнөт. Этил ацетатынан ацетоуксус эфиринин алынышы Л. Клайзен тарабынан ачылган татаал эфирдик конденсация реакциясы этилат натрий аркылуу катализдештирип, уксусэтил анионун пайда кылат. Пайда болгон анион кайрадан уксус этил эфирин кошуп алып этоксиацетоуксус эфиринин анионун пайда кылат. Эң акырында этил спирти бөлүнүп чыгып, ацетоуксус эфиринин Na-кошулмасы

алынат, аны туз же уксус кислотасы менен кычкылдандырганда ацетоуксус эфиринин бирдей тең салмактуулуктагы, бири - бирине өтүп турган таутомердик кетондук жана энолдук формасы алынат:



Кетондук формага мүнөздүү реакциялар. Ацетоуксус кислотасынын эфири синил кислотасы, ацетон ж.б. менен кетондорго мүнөздүү реакциялар сыяктуу кошулмаларды пайда кылат:



Ацетоуксус эфири молон эфири сыяктуу кислоталык касиетке ээ болгондуктан метилен группасы алифатикалык кетондор менен реакцияга кирет.

Энолдук формага мүнөздүү реакциялар. Жогорудагы реакцияда көрсөтүлгөндөй темирдин үч валенттүү хлориди менен кызгымтыл түстөгү комплекстин пайда болушу эритмеде сөзсүз энолдук форманын бар экенин көрсөтөт. Ал эми диметил ацетоуксус эфири энोलизация реакциясына жөндөмдүү болбогондуктан үч валенттүү темирдин хлориди менен түстүү комплексти пайда кылбайт. Ал эми диазометан менен болгон реакцияда гидроксил группасы кыймылдуу водород атому менен β - оксипропион кислотасынын метил эфири пайда кылат. Жогоруда

көрсөтүлгөн реакциялардын жардамы менен кетондук жана энолдук формалар бөлүнүп алынган.

1. Ацетоуксус эфиринин эритмесин - 78⁰С га чейин муздаткан кезде эрүү температурасы - 39⁰С болгон кристалл түрүндөгү кетондук форма, ал эми аралашманы газ абалындагы хлордуу водород менен иштеткенде кайноо температурасы 44⁰С болгон май сыяктуу энолдук форма бөлүнүп алынат (Л. Кнорр, 1911 - жылы).

2. Реакциянын энוליзацияланып шартына мүмкүнчүлүк бербей ацетоуксус эфирин кварц идишинде бууланткан кезде эң мурда энтолдук форма буулангы чыгып, андан кийин таза түрүндө кетондук форма бууланат (К. Майер, 1920 - жылы) Ацетоуксус эфиринин энолдук формасы энергетикалык жактан ыңгайлуу болгон цис - түзүлүшкө ээ экендиги эксперименталдык жактан далилденген. Таутомердик бири -бирине айлануу механизми кислоталык негиздик тең салмактуулук закон ченемдүүлүгүнө баш ийерин М. И. Кабачник төмөнкүчө түшүндүрөт:

$$K_T = \frac{K_K}{K_E}$$

K_T - таутомердик тең салмактуулуктун константасы; K_K , K_E - кетондук жана энольдук формалардын кислоталык константасы

Таутомердик тең салмактуулуктун константасы ар түрдүү кислоталык константалары бар эки кислотанын катыштары аркылуу аныкталат.

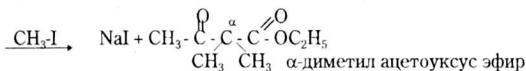
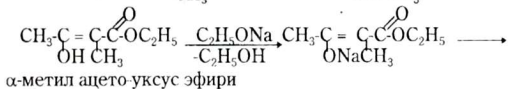
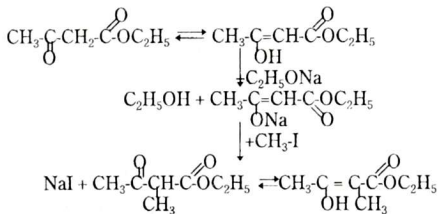
Таутомердик тең салмактуулук, таутомерлердин кислоталык катыштарына көз каранды болот. Таутомердик тең салмактуулук аз диссоциацияланган таутомерге карай, башкача айтканда эркин энергиясынын запасы аз болгон таутомерге карай жылышкан абалда болот. Эгерде $K_T < 1$ болсо тең салмактуулук кетон формага карай жылышкан болот да, ал эми энолдук форма күчтүү кислота болуп калат. Эгерде $K_T > 1$ болсо, тең салмактуулук энолдук формага карай жылыш, кетондук форма күчтүү кислота болуп калат. Жогоруда көрсөтүлгөн фактордун негизинде, мурда көрсөтүлүп келгендей энолдук форманын күчтүү кислота экендиги туура эмес. Таутомердик тең салмактуулук абалга чөйрө таасир этерин төмөнкү таблица көрсөтөт.

Ар түрдүү эритмедеги энолдук формалардын мааниси

9.1-таблица

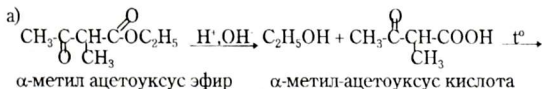
Эриткичтер	Энолдун мааниси (% менен)	Эриткичтер	Энолдун мааниси (% менен)
Суу	0,4	Этил спирт	27,1
Метанол	6,87	Бензол	16,2
Ацетон	7,0	Гексан	46,4

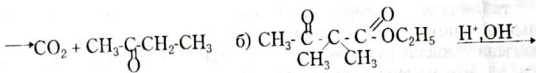
Демек, таблицада көрсөтүлгөндөй, полярдик чөйрөдө (гидрофильдик) ацетоуксус эфиринин тең салмактуулугун кетондук форма жагына жылдыруу менен энолдук форманын маанисин төмөндөтсө, ал эми полярдуу эмес эриткичтер (гидрофобдук) энолдук форма жагына жылдырып, кетондук форманын мааниси төмөндөйт. Таутомердик кубулуш бир заттын реакцияга эки түрдүү жөндөмдүүлүгүн көрсөткөндүктөн реагенттин жаратылышына жана реакциянын шартына карата гидроксил группасынын кислород атому (О-кошулмалар) же метилен группасынын углерод атому аркылуу (С-кошулмалар) кошулмаларды пайда кылат. Мисалы, ацето-уксус эфиринин О- жана С- кошулмаларды пайда кылуусу төмөнкүчө:



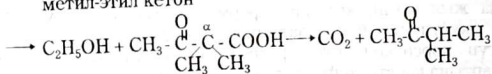
Ацетоуксус эфири, шартка карата эки багытта кетонду пайда кылуу багытына (кетондук)ажыроо реакциясы, жана кислотаны пайда кылуу багытына (кислоталык ажыроо реакциясы) карата ажырайт.

1. Кетондук ажыроо реакциясы. Сукултулган кислоталардын же негиздердин таасиринде ацетоуксус эфири кетонду пайда кылуу менен ажырайт:





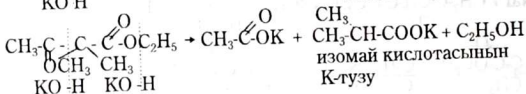
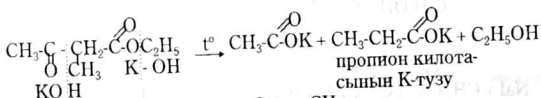
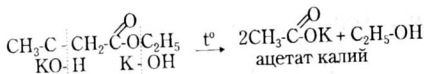
метил-этил кетон



α -диметил ацетоуксус кислота

метил-изопропил кетон

Кислоталык ажыроо реакциясы. Ацетоуксус эфирине коюлтулган щелочторду таасир эткенде кислоталарга ажырайт:



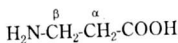
Жогоруда көрсөтүлгөн реакциялардын жардамы аркылуу ар кандай молекулалык салмактагы кетондорду жана кислоталарды ацетоуксус эфиринин негизинде синтездеп алууга болот.

9.2. Аминокислоталар

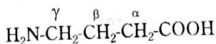
Аминокислоталар деп молекуласынын составында амин -NH_2 жана карбоксил COOH группалары бар кошулмалар аталат. Амин жана карбоксил группаларынын жайланыштарына карата α , β , γ , δ , ϵ аминокислота болуп айырмаланат. Мисалы:



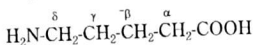
α -аминоуксус кислота



β -аминопропион кислота



γ -аминомай кислота



δ -аминовалериан кислота

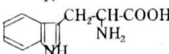
Номенклатура. Көптөгөн аминокислоталар эмпирдик аттары боюнча аталышат. Мисалы, 2-аминоуксус кислотасын глицин же гликокол, 2-аминопропион кислотасын аланин деп аташат. Эл аралык номенклатура боюнча кислотанын атын атаодо, "амин" деген сөздү турган ордуна карата грек алфавити менен бирге кислотанын атына кошуп жазышат (мисалы жогоруда көрсөтүлгөндөй).

Изомериясы. Аминокислоталардын изомериясы бир нече себептерге байланыштуу болот. Мисалы, аларга төмөнкүлөр кирет: 1) Молекулада углерод атомдорунун аздыр, же көптүр бутакталуусуна; 2) Углерод чынжырында амин группасынын ээлеген орду боюнча грек алфавиттери аркылуу аталат. Академик В.С.Гулевич тарабынан биринчи жолу булчуң ткандардын составынан α -аминокислотасы бөлүнүп алынган.

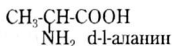
α -Аминокислоталар. α -Аминокислоталар белоктун составдык бөлүкчөлөрү болуп, эң маанилүү биологиялык процесстерди жүрүшүнө катышат. Биринчи аминокислота 1820-жылы француз изилдөөчүсү Браканно тарабынан желимди гидролиздөөдө алынган. Бирок, аминокислотанын составында азот бар экендиги 13 жыл өткөндөн кийин гана белгилүү болгон. α -Аминокислоталар белоктун структуралык элементериндеги ролун кийинчээрээк аныкташкан (Н.Н.Любавин, 1871ж.), XX кылымдын башталышында белокту гидрелиздөө жолу менен 20 аминокислота бөлүп алынган. Азыркы кезде белоктун аминокислоталык составы толук белгилүү болду. Белоктун составына кирүүчү аминокислоталар 9.2.1-таблицада көрсөтүлгөн.

Белокту синтездөө үчүн жана башка биохимиялык реакцияларда организм тамак заттары аркылуу келүүчү белокторду эмес жалаң гана аминокислоталарды керек кылаары белгилүү. Жандуу организмдердин нормалдуу өсүшү үчүн тамак-аш аркылуу келүүчү кээ бир аминокислоталар организмди канаатандыра албайт. Мындай аминокислоталар алмашылбоочу аминокислоталар деп аталат. Мисалы, аларга: валин, лейцин, изолейцин, фенилаланин, аргинин, треонин, лизин, тирпатофан жана гистидин кирет. Мурда илим изилдөө иштери үчүн α -аминокислоталар бир аз санда гана чыгарылып турса, ал эми азыркы убакта жер шарындагы 5 миллиарддан ашык элди тамак-аш менен камсыз кылууда көп тонналаган өнөр жайлык продукцияга айланды. Эгерде малдардын тоютунун составында 0,1 - 0,25% лизинди кошкондо тоют санын 15-20 %ке азайтып, малдардын орточо салмагынын өсүшүн 20%ке арттырат. Глутамин кислотасы Япония элдеринде туздан кийинки эле дүйнө жүзүндө кеңири колдонулуучу азык заты болуп саналат. α -Аминокислоталар керектүү витаминдерди жана даамдарды камтыган углеводдук негиздеги синтездик тамак-аштардын компоненттерин түзөт. Андыктан α -аминокислоталарга болгон элдик талаптар, аларды синтездөөдө эң жөнөкөй жана арзан жолдорун иштеп чыгууну алдыга максат кылып коет. Ал эми кийинки кездерде β -аминокислоталар башка

Жаратылыштагы α-аминокислоталардын физикалык касиеттери.

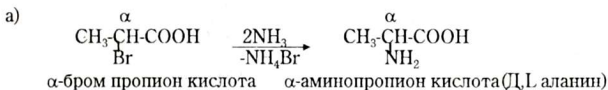
Аттары	Формуласы	изотек точкасы P _{ни}	Эрүү тем- сы °C	салыштырма айлануу бурчу [α] _D муз укус кис-да
Глицин (амияноук сус кислота)	Амино карбон кислоталар $\text{CH}_2\text{-COOH}$ NH_2	5,97	292	—
L-Аланин (α-амино пропион кислота)	$\text{CH}_3\text{-CH-COOH}$ NH_2	6,0	297	+33
L-Серия (α-амино- β-оксипропион к-та)	$\text{HO-CH}_2\text{-CH-COOH}$ NH_2	5,02	228	+15
L-Цистеин (α-амино- β-тиопропион к-та)	$\text{H-S-CH}_2\text{-CH-COOH}$ NH_2	5,03	178	+13,0
L-Цистин (бис-β-мер- капта-аланин)	HOOC-CH-COOH NH_2 HOOC-CH-COOH NH_2	5,02	260	-23,2
L-Треонин (α-амино- β-оксомой к-та)	$\text{CH}_3\text{-CH-CH-COOH}$ OHNH_2	6,16	253	-30
L-Валин (-аминоизо- валериан к-та)	$\text{CH}_3\text{-CH-CH-COOH}$ CH_3NH_2	5,96	315	+62,0
L-Метионин (γ-тио- метил-α-аминомой кислота)	$\text{CH}_3\text{-S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH-COOH}$ NH_2	5,98	283	+22,5
изолейцин	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH-CH-COOH}$ CH_3NH_2	6,04	337	+29,5
L-Фенил алапин	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CH-COOH}$ NH_2	6,02	284	+490
L-Тирозин	$\text{HO-C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CH-COOH}$ NH_2	3,0	283	-7,5
L-Гистидин (4-имида- залилаламин)	$\text{HC=C-CH}_2\text{-CH-COOH}$ HN-CH NH_2	5,66	344 (5 н HCl)	-10
L-триптофон (β-β ¹ -индо- лилаланин)	 $\text{CH}_2\text{-CH-COOH}$ NH_2	7,64	277	+7,5
L-Аспарагин (амино- янтарь кислота)	Аминодикарбон кислоталар $\text{HOOC-CH}_2\text{-CH-COOH}$ NH_2	5,88	298	-34,0
L-Глутамин (α-ами- глутор к-та)	$\text{HOOC-(CH}_2\text{)}_2\text{-CH-COOH}$ NH_2	2,77	298	-34,0
L-Орнитин (δ-ди- аминовалериан к-т)NH ₂	Диаминикарбон кислоталары $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH-COOH}$ NH_2	3,22	249	+31,8
L-Аргинин (δ-гуаниди- ноаминовалериан к-та)	$\text{H}_2\text{N-C-NH(CH}_2\text{)}_3\text{-CH-COOH}$ NH_2	140		
L-Лизин (α,δ-диамино- капрон к-та)	$\text{CH-(CH}_2\text{)}_3\text{-CH-COOH}$ NH_2	10,76	238	+29,4
	NH_2	9,74	224	+25,9

жаратылыш булактардан алына баштады. Оксикислоталардын группасындай эле аминокислоталардын группасында да оптикалык изомерлер кездешет. Жаратылыш булактардан алынган бардык аминокислоталар оптикалык активдүүлүк абалга ээ болушат. Мисалы: жөнөкөй оптикалык активдүү касиетке ээ болгон аминокислоталардан болуп, α -аминопропион кислотасы же аланин эсептелет.



Алынуу жолдору. Аминокислоталар үч жол менен: ферментативдик, гидролиздик жана синтездик жолдор аркылуу алынат. Ферментативдик жол боюнча аминокислоталарды алууда бактериялардын жардамы колдонулат. Ал эми гидролиздик жол боюнча жаратылыштагы составында белогу бар заттарды, мисалы, эт комбинатынын таштандыларынын мисалы: мүйүздөрдү, туяктарды, канды, гидролиздөөдө аминокислоталар алынат. Эки жол тең оптикалык жактан активдүү α -аминокислоталардын L-катарларын пайда кылат. Ал эми синтетикалык жолдо D жана L-катардагы аминокислоталардын фармацевтик аралашмасы алынат. Өндүрүштө ферментативдик жолдор менен лизин жана глутамин кислотасы: гидролиздик жол боюнча цистеин, лейцин, изолейцин; синтездик жол менен метионин жана глутамин кислоталары алынат. Кээде синтездик жана ферментативдик жол менен лизинди алышат. Андыктан, эң мурда синтездик жол менен аминокислоталардын рацематтык аралашмалары алынат да андан ары ферментативдик жол менен D изомерлерди бактериялар аркылуу сордуруп таштап, L изомерлерди таза түрүндө бөлүп алышат.

Синтездик жолдору. 1. α -Галогенокарбон кислоталарын аминдөө реакциясы аминокислоталарды синтездөөнүн биринчи жолу болгон (В.Перкин, 1858-жыл):

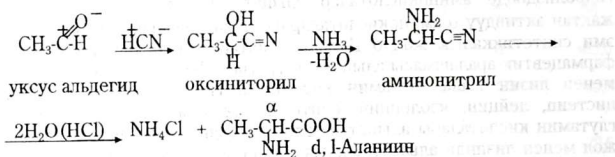


Бирок галогенокарбон кислотасынын түзүлүшү татаалдашкан сайын бул жол менен алынган аминокислотанын чыгуу проценти аз алынат.

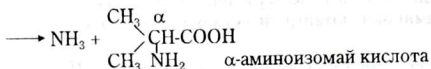
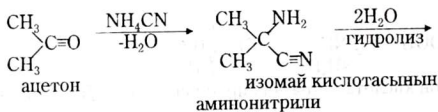
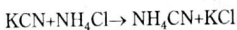
б/ Аммиактын ордуна фталамид калийди колдонгондо (Габриэлдин реакциясы, 1889-жыл), аминокислотанын алынуу проценти көбөйөт. N-орун алмашкан фталамидке андар ары калий жегичин таасир этип гидролиздегенде аминокислота алынат:



2. Циангидрин жолу. Алдегиддерге жана кетондорго синил кислотасын таасир этип оксинитрилди пайда кылып, андан кийин ага аммиакты таасир этүү менен амино нитрилдерди алууга болот. (Штрекер, Н.Д. Зеленский).

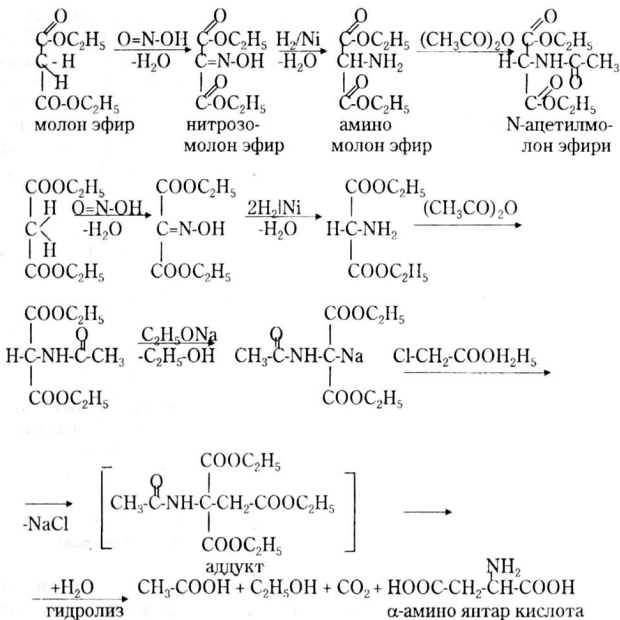


Жогорудагы реакциянын жүрүшүндө уулу зат синил кислотасы катышкандыктан Н.Д.Зеленский менен Т.Стадников бул реакцияны циандын туздары менен алмаштыруу аркылуу зыянсыздандырган.

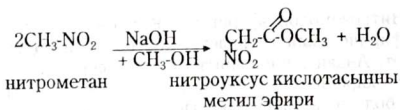


3. Аминомолон эфирин алкилдөө реакциясы. Бул реакция көп баскычтуулугуна карастан ар түрдүү молекулалык салмактагы амин кислоталарды синтездөөдө кеңири колдонулат. Реакция төмөнкү

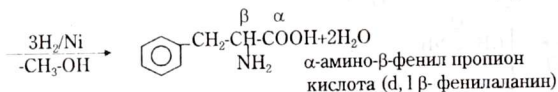
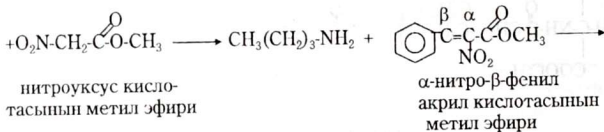
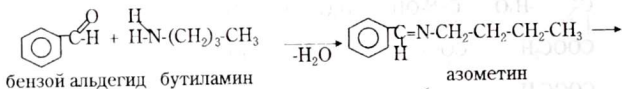
схема боюнча жүрөт: Нитрозомолон эфири калыбына келтирүү менен алынган аминмолон эфирине амин группасын коргоо үчүн ацетилдөө реакциясын жүргүзүшөт. Андан кийин ацетилмолон эфиринин натрий кошулмасын галогенокарбон кислотасынын эфири менен конденсациялап, пайда болгон затты гидролиздөө жана декорбоксилдөө реакциясынан кийин амин кислотасын алышат :



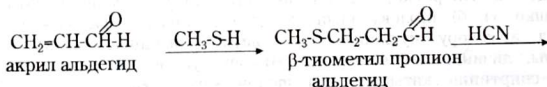
1. Нитроуксус кислотасынын метил эфиринин катышуусундагы синтездер: а) Нитроуксус эфири даяр түрүндөгү α-аминокислоталык түзүлүшкө ээ; б) Молекуланын метилен группасындагы кыймылдуу водород атомдору нуклеофилдик кошулуу реакциясына катышат. (Мисалы, лизинди синтездөө); в) Нитроуксус эфири нитрометанды метил спиртинин катышуусунда щелоч менен иштеткенде жеңил алынат.

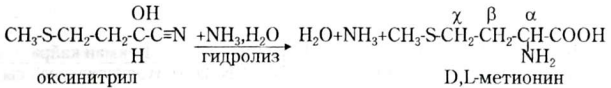


Органикалык негиздердин катышуусунда нитроуксус эфиринин алдегиддер менен конденсациялаган кезде α -нитроалкен карбон кислоталарынын эфири алынат, пайда болгон затты андан ары калыбына келтирип, жана гидролиздегенде α -аминокарбон кислотасы алынат. Мисалы, фенилаланиндин синтези төмөнкү схема боюнча жүрөт: эң мурда бензой алдегиди алкиламиндер менен азометиндик кошулманы пайда кылып, нитроуксус эфири менен конденсация реакциясына жеңил катышат. Пайда болгон α -нитро β -фенил акрил кислотасынын метил эфири калыбына келтирип жана гидролиздеген кезде d, l β -фенилаланин алынат:

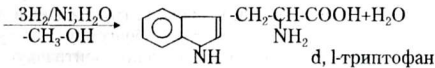
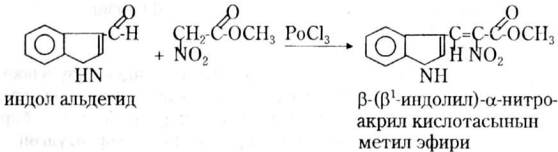


d, l-Метионин (γ -тиометил α -аминомайкислота). Акрил алдегидине метантиолду таасир эткенде β -тиометил пропион алдегиди алынат, пайда болгон затты циандоо аркылуу оксинитрилдди алууга болот. Андан ары аминдөөдө метионин пайда болот:

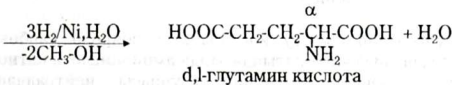
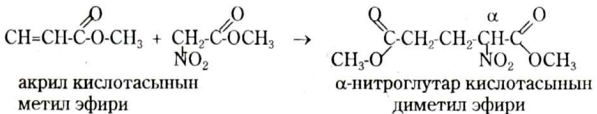




d, l-Триптофан, β-(β¹-индолил) - аланин. Индол алдегидине кычкыл катализаторлордун катышуусунда нитроуксус эфирин таасир эткенде 90% β-β¹-индолил α- нитроакрил кислотасы алынат, пайда болгон заттын андан ары никель катализаторлорунун катышуусунда калыбына келтирип гидролиздегенде D,L триптофан алынат:



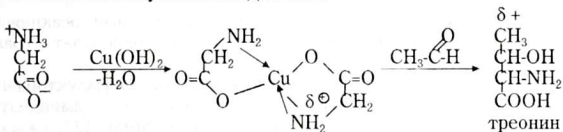
d,l-Глутамин кислотасы (α-аминоглутар кислота), акрил кислотасынын метил эфирине нитроуксус эфирин таасир этип, алынган затты калыбына келтирүү жана гидролиздөө аркылуу алынат:



d,l-Лизин (α,ε-диамино капрон кислота) Циклогексанонго азотту кислотаны таасир эткенде 2,6 - динитрозоциклогексанон алынат, андан ары Бекман кайра тонтоштуруу реакциясы аркылуу α-изонитрозо-капролактан алынат. Калыбына келтирүү менен аминокислота лизин алынат:

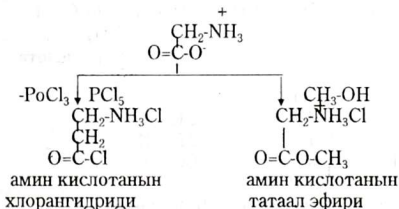
биполярдык түзүлүштө экендигин көрсөтөт: Мисалы, кычкыл чөйрөдө аминокислота катодду карай жылып катиондун касиетин көрсөтсө, ал эми щелочтуу чөйрөдө аминокислота анодду көздөй жылып, аниондук касиетке ээ болот. Ар бир аминокислоталарга мүнөздүү болгон рН маанисин аныктоодо, алар электр тогунун аракетине бирдей (окшош абалда) болушат. Мындай учурда эритмедеги катиондордун жана аниондордун концентрациясы бирдей болот. Мындай учурдагы рН тын мааниси аминокислоталардын изоэлектрдик точкасы (рН_i) деп аталат (9.2.1-таблица).

Комплексти пайда кылуусу. Аминокислоталар эки валенттүү жездин кошулмасы менен кристалл түрүндөгү боелгон көк түстөгү комплекстик кошулманы пайда кылат:

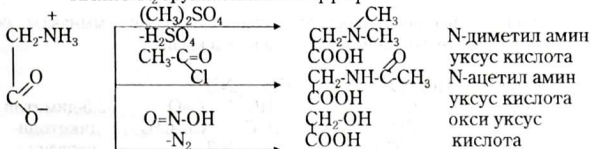


Жогоруда көрсөтүлгөн глициндин жез комплекси алдегиддер менен реакцияга кирип, аминокислоталарды пайда кылат.

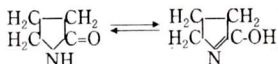
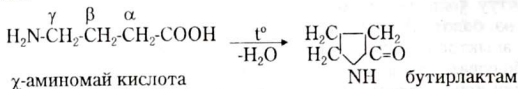
Аминокислоталарга мүнөзүү реакциялар. α -Аминокислоталар аминдерге жана кислоталарга мүнөздүү болгон реакцияларга катышат. Карбоксил группаларынын реакциялары:



Амин-NH₂ группасынын өзгөрүшү



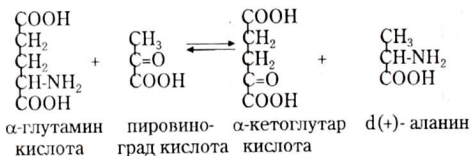
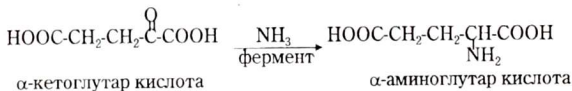
γ-Аминокислоталар жылытууда шакекчеленген лактамдарды пайда кылат:



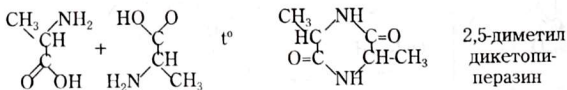
Лактам - лактимдик таутомерия.

Азотту бөлүп чыгаруу менен жүргөн азотуу кислотанын реакциясы аминокислоталарга сандык анализ жүргүзүүдө колдонулат (Ван-Слайканын методу).

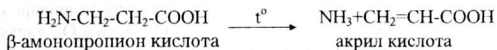
Аминокислоталардын биохимиялык айлануусу. Өсүмдүктөрдөгү аминокислоталардын биохимиялык синтезделишине аминделүү процесси чоң мааниге ээ. (А. Б. Браунштейн, М. Т. Крицман, 1937 - жыл). Нитритдердин жана нитраттардын калыбына келүүсүндө же микроорганизмдердин таасиринде пайда болгон аммиак ферменттердин катышуусунда кетоглутар кислотасын аминдеп, башка аминокислоталарды синтездөөдө амин группасына донор болуп саналган глутамин кислотасын пайда кылат:



α-Аминокислоталарды жылыткан кезде сууну же аммиакты бөлүп чыгарып, шакектелген копулмаларды пайда кылат:



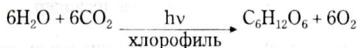
β -Аминокислоталарды жылыткан кезде чексиз капыкпаган кислоталар алынат:



Колдонулушу. Амин кислоталары айрыкча α -амин кислоталары тирүү организмдерде белокторду синтездөө өтө зарыл. Адам жана жаныбарлар белокту синтездөөдөгү керектүү амин кислоталарын ар түрдүү белоктордон турган тамак-аштардан алышат. Амин кислоталасынын туундулары синтездик, буулаларды мисалы капронду жана найлон-6,6 синтездөөдө колдонулат.

10. УГЛЕВОД ДОР

Углеводдор - жандуу жаратылыш дүйнөсүндө кеңири таралган органикалык заттардын эң чоң тобуна кирет. Углеводдордун эң чоң өкүлдөрүнө жүзүм канты (глюкоза)кызылча же тростник канты (сахароза), крахмал, целлюлоза кирет. Өсүмдүктөр жер кыртышынан өнүп чыкканда эле тамыры аркылуу өзүнө сууну сиңирип алып, ал эми күн нурунун таасиринде абадагы көмүр кычкыл газы менен азыктанат, фотосинтез деп аталган бул реакциянын жардамы менен өсүмдүктөрдүн организмдинде углеводдор пайда болот.

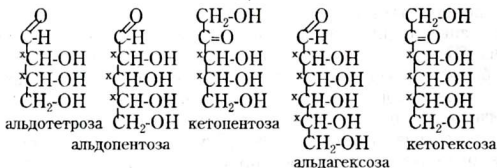


Биздин планетабызда фотосинтез процессинин натыйжасында өсүмдүктөр дүйнөсүнүн составында углеводдун мааниси $4 \cdot 10^{10}$ т болуп, жыл сайын эң көп сандагы углеводдор пайда болуп турат. Ошондуктан углеводдор эң кеңири таралган органикалык кошулмалардан турат, өсүмдүктөрдүн таяныч ткандарынын негизи болгон углеводдор кургак салмагы боюнча 80 пайызга барабар. Ал эми өсүмдүктөрдүн даны, картошка жана башка жашылчадагы углеводдор запастык азык заттарга кирет. Демек, углеводдор, адамдын жана жаныбарлардын азык заттарынын негизин түзөт. Көптөгөн өнөр жай тармактары, мисалы: жасалма булаларды, пластмасаларды өндүрүү, целлюлоздук кагаз, текстиль тамак өнөр жайлары углеводдорду иштетүүгө негизделген. Углеводдор (бир аз санда) жаныбарлардын организмдинде, мисалы, кандын составында белгилүү концентрацияда (адамдын канында 0,08 - 0,11 пайыз) глюкозанын болушу зарыл. Өсүмдүктөрдүн жана жаныбарлардын тиричилиги үчүн маанилүү болгон протеиндердин,

нуклеин кислотасынын жана башкалардын составында углеводдордун молекулаларынын калдыктары болот. “Углеводдор” - деген терминдин пайда болушу (биринчи жолу 1844-жылы К.Шмидт тарабынан киргизилген)заттын составына, углерод менен суунун болушуна карап айтылган. Мисалы: моносахорид гексоза $C_6H_{12}O_6=6C+6H_2O$, дисахарид сахароза $C_{12}H_{22}O_{11}=12C+11H_2O$ деп көрсөтүшкөн. Бирок, кийинчерээк, көрсөтүлгөн составына туура келбеген углеводдор да табылган, мисалы дезоксигексозалар ($C_6H_{12}O_5$). Углеводдор эки негизги группаларга бөлүнөт. Гидролизге жөндөмдүү заттардан турган жөнөкөй углеводдор, же моносахориддер (монозалар), буларга мисалы, жүзүм канты (глюкоза), составы $C_6H_{12}O_6$ болгон. жашылча канты(фруктоза) кирет. Гидролиз кезинде моносахориддерди пайда кылган татаал углеводдор, экинчи группанын углеводдору, же татаал углеводдор n молекула моносахариддердин составынан n-1 молекула сууну чыгарып тапштоодон пайда болот. Ал эми татаал углеводдор олигасахариддерге жана полисахариддерге бөлүнөт. Олигасахариддерге (грек сөзүнөн алынган - “олигос”- аз санда дегенди түшүндүрөт) молекуланын составы 2ден 8ге чейинки моносахариддердин калдыгынан турган заттар аталат. Олигасахариддерге, мисалы, дисахариддер (биозолар), трисахариддер (триозалар) кирет. Моно жана олигасахариддер, көп эмес молекулалык салмактагы, сууда жакшы эрүүчү кристаллдык заттар. Ал эми кант сыяктуу заттарга, полисахариддерге (полиозоларга), молекулалардын салмагы жогору болгон, эриген кезде коллоиддик эритмени пайда кылуучу заттар, мисалы, (крахмал, клетчатка) кирет.

Моносахариддер (монозалар). Моносахариддер молекуласынын составына альдегид - COH , $>C=O$ карбонил, жана бир нече гидроксил группалары болгондуктан көп атомдуу оксиалдегиддер, же оксикетондор деп аталышат.

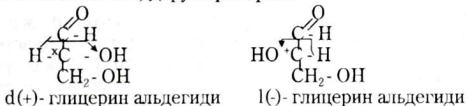
Моносахариддердин классификациясы. Оксиальдегиддерди жана оксикетондорду альдозалар жана кетозалар деп аташат. Мунун молекуласынын составындагы атомдорунун санына карата тетрозалар (4C- атом болсо), пентозалар (5C - атом болсо) ж. б. деп да аталат.



Жаратылышта кеңири таралгандары пентозалар жана гексозалар. Жогоруда көрсөтүлгөн моносахариддерди формулаларында бир нече асимметриялуу углерод атомдору болгондуктан (алар жылдызчалар

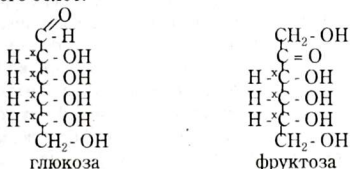
аркылуу белгиленген) молекулалар оптикалык жактан активдүү келишип, бир нече оптикалык изомерияга (стереоизомерлерге) ээ болушат.

Моносахариддердин аттары жана стереоизомериялары. Молекуласында n асимметриялуу углерод атомдору болгон оптикалык жактан активдүү заттардын изомерлеринин (стереоизомерлерин) санын аныктоодо 2^n формуласы колдонулат. Углероддун стереоизомерлерин аныктоодо М.А.Розановдун сунушу боюнча глицерин альдегидинин оптикалык антиподдору көрсөтүлөт.

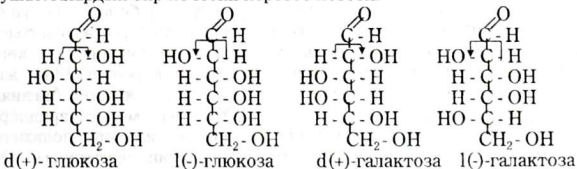


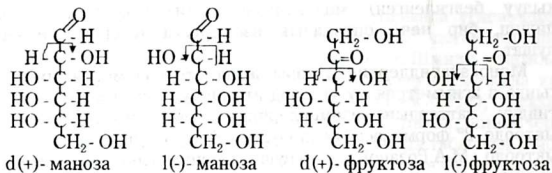
Формулада көрсөтүлгөндөй асимметриялуу углерод атомунун оң жагына гидроксил группасы жайланышкан түрү d - катарлар же d(+) формасы, ал эми гидроксил группа асимметриялуу углерод атомунун сол жагында жайланышкан түрүн l - катарлар же l(-) формалары деп ажыратылат.

Альдогексоза жана кетогексоза, мисалы, глюкоза менен фруктозадагы асимметриялуу углерод атомдорунун санына карата алардын мейкиндиктеги оптикалык изомерлеринин санын төмөнкүчө аныктоого болот:



Глюкозанын молекуласында 4 асимметриялуу углерод атому болгондуктан 2^n , $n = 4$, $2^4 = 16$ оптикалык изомерлерин пайда кылат. Ал эми фруктозанын молекуласында жогоруда көрсөтүлгөндөй 3 асимметриялуу углерод атомдору $n=3$, $2^3 = 8$ оптикалык изомерлерге ээ болушат. Алардын бир нечесин көрсөтө кетсек:

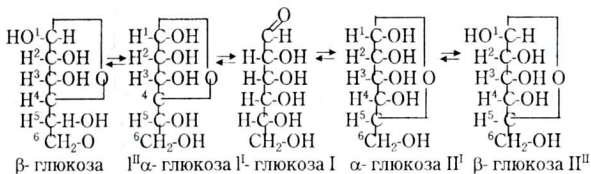




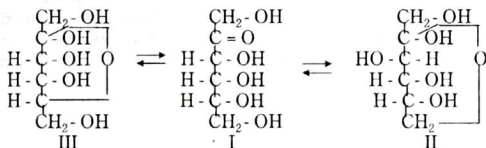
Моносахариддердин оптикалык изомерлери болгон d жана l-катарлары эскиче (тривиалдык) ат боюнча аталышат. Диастеро-изомерлер ар түрдүүчө аталышса да, акыркы мүчөсү “оза” менен бүтөт. Мисалы, d-глюкоза, l-глюкоза, d-маноза. Бул мүчө дисахориддерге да кошулуп айтылат, мисалы, сахароза, мальтоза, лактоза, целлюлоза ж.б.

Моносахариддер циклдик (-шакекче түрүндөгү) түзүлүшкө ээ. Моносахариддердин жогоруда көрсөтүлгөн ачык чынжырлуу формуласы алардын түзүлүшүн толук түрдө көрсөтө албайт. Ошентсе да моносахариддер альдегиддер жана кетондорго мүнөздүү болгон химиялык реакцияларга катышуу менен бирге кээде ачык чынжырлуу түзүлүшкө жооп бере албаган касиетке ээ болот. (Мисалы, глюкозиддердин пайда болушу). Ошондой эле моносахариддердин инфракызыл жана ультрафиолет спектрлеринде альдегиддерге жана кетондорго мүнөздүү болгон жутулуу областары байкалбайт. Бул жогоруда көрсөтүлгөн карама-каршылыктарды моносахариддердин циклдик түзүлүшү гана ачып бере алат. Ошондой эле глюкозанын эки оң формасы: альфа жана бета глюкозалар белгилүү. α -d-Глюкозанын поляризацияланган жарык нурундагы бурулуу бурчу $+110,1^0$ ка барабар, ал эми β -d-глюкозаныкы $+19,3^0$ ка барабар, α -d-глюкозаны эриткен кезде анын бурулуу бурчу $[\alpha]_D^{20} = +52,3^0$ чейин азайат, ал эми β -d-глюкозаныкы $52,3^0$ ка чейин жогорулайт. Эритмеде бул эки α -d-жана β -d-глюкозалардын бурулуу бурчу $52,3^0$ ка жеткен кезде тең салмактуулук пайда болот. Бул кубулуш канттардын муторатациясы деп аталат. Демек, муторатация кубулушунун себебине да моносахариддердин ачык чынжырлуу түзүлүшү жооп бере албайт. Жогоруда көрсөтүлгөн, ачык чынжырлуу түзүлүшкө карама-каршы келген далилдер жана байкоолордун жыйналышы химиктерди ойлонууга мажбур кылган. Моносахариддердин циклдик формага ээ болушу жөнүндөгү ойду биринчи болуп орус химиги А.А.Колли көрсөттү. Ал өзүнүн изилдөөлөрүнүн жыйынтыгына таянып, глюкозанын түзүлүшү эки углерод атому кислотороддук көпүрө аркылуу байланышкан циклдик түзүлүшкө ээ деп көрсөтөт. 1883 - жылы Толленс глюкозага беш мүчөлүү циклди сунуш кылат. Англиялык окумуштуулар Ирвин жана Херст 1926-жылы моносахариддердин кристаллдык абалында алты мүчөлүү циклге, ал эми полимердик кошулмаларда беш мүчөлүү циклге ээ экендигин, эритмедеги абалы

ачык чынжырлуу түзүлүштү пайда кылаарын эксперименттик жол менен далилдеди. Америкалык окумуштуу Фишер глюкозанын беш жана алты мүчөлүү циклдик түзүлүшүн төмөнкүчө көрсөтөт.



Фруктозанын беш жана алты мүчөлүү циклдик формасы төмөнкүчө

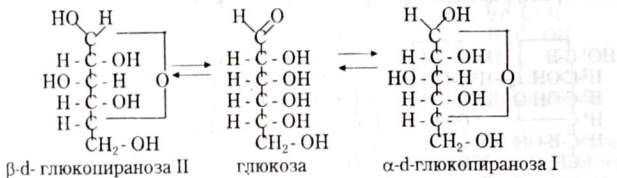


1 - Глюкоза менен фруктозанын эритмедеги ачык чынжырлуу абалы, 1,1 ал эми I^I, III формалар беш мүчөлүү циклдик глюкоза менен фруктозанын абалдарына туура келет. Ал эми II^I, II формулалар алты мүчөлүү глюкоза менен фруктозага туура келет. Демек, беш мүчөлүү циклдик глюкозанын молекуласында биринчи жана төртүнчү углерод атому кислороддук көпрөчө аркылуу байланышса, ал эми алты мүчөлүү глюкозанын молекуласында биринчи жана бешинчи углерод атомдору кислороддук көпүрөчө менен байланышкан. Беш мүчөлүү жана алты мүчөлүү циклдери пайда кылууда төртүнчү жана бешинчи углерод атомдорундагы гидроксил группасындагы водород атомдору карбонилдик кислородко кошулат. Натыйжада жаңы асимметриялуу углерод атому пайда болот.

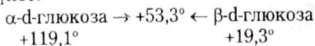


Бул жаңыдан пайда болгон асимметриялуу углерод атомунда водород атому менен гидроксил группасы эки түрдүү абалда жайланышы мүмкүн (H-солдо, OH оңдо жана тескеринче H оңдо OH солдо).

Демек, бир эле убакта эки циклдик полуацеталлдык 1 жана 2 түзүлүшү пайда болот.



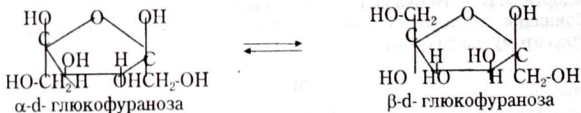
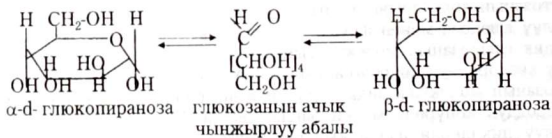
Полуацеталлдык гидроксилдин жайланышы боюнча айырмалануучу циклдик түзүлүштөр-диастериоизомерлер аномерлер деп аталат (грек тилинен алганда «ано» үстүндө дегенди билдирет). Аномерлерди ажыратууда шарттуу белгилерди, мисалы, “альфа”(α) жана “бета”(β) колдонулат. Жогоруда көрсөтүлгөндөй аномерлердин бири-бирине айланышы канттардын мутаротациясы кубулушунун себебин түшүндүрөт. моносахаридердин туруктуу формуласы боюнча төмөнкүчө көрсөтүлөт:



Таутомерлердин аралашмасы

α -d- глюкопираноза-36%

β -d- глюкопираноза-64%



Демек, моносахариддердин туруктуу формаларына алты жана беш мүчөлүү циклдик түзүлүштөр туура келет: алты мүчөлүү циклопираниоздук, ал эми беш мүчөлүү циклдик - фураноздук түзүлүшү деп аталат (гетероцилдик пиран жана фуран кошулмалары сыяктуу).

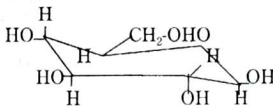
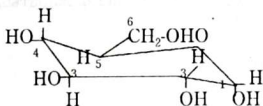


пираноздук шакекче

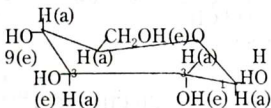


фураноздук шакекче

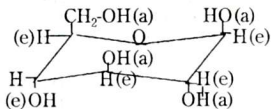
Физикалык жана химиялык усулдар менен далилденгенде чындыгында пираноздук шакекче жалпак эмес, кресло формасында экендигин көрсөтөт.



α -D-глюкопираноза менен β -D-глюкопираноза жогоруда көрсөтүлгөндөй конформациялык форма менен туюнтулат. Андагы водород атомдору жана гидроксил группалары чиймеде көрсөтүлгөндөй молекулада эки абалды, экваториялдык (e) жана аксиальдык (a) абалды ээлейт. Циклогександын түзүлүшүнө салыштырганда глюкозанын молекуласында шакекченин симметриясында өзгөртүүчү пираноздук кыслород атому болгондуктан глюкоза төмөнкүчө эки кресло абалындагы конформацияга ээ:



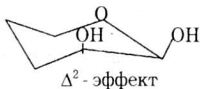
Кресло- I (e, e, e, e, e - OH)



Кресло- (a, a, a, a, a - OH)

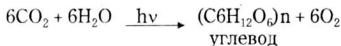
Молекуладагы орун басарлардын реакцияга жөндөмдүүлүгү алардын тегизикте жатышы (экваториялдык) же тегиздикке перпендикулярдык абалына (аксиальдык) жараша болот. Ошондуктан моносахариддердин конформациясын аныктоо углеводдор химиясында абдан чоң мааниге ээ. Молекулада салмагы жагынан оор болгон орун басарлардын экваториялдык (e) абалда жайланышы молекуланын туруктуу абалына алып келет. Жогоруда көрсөтүлгөн глюкозанын эки кресло түрүндөгү конформациясында эң туруктуу деп сол жактагы кресло аталат. Эгерде глюкозанын молекуласында биринчи углерод атомундагы глюкозиддик гидроксил жана экинчи углерод атомундагы гидроксил шакекчедеги кыслородко жакын жайланышса, натыйжада үч кыслород атомдорунун жакындашуусунан молекула туруксуз абалга

келет. Глюкозанын мындай туруксуз конформациянын абалы Δ^2 - эффект деп аталат.

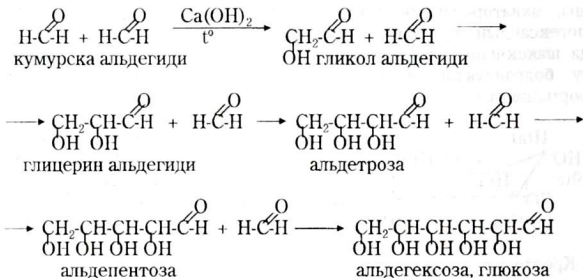


(максималдуу ыңгайсыз конформация)

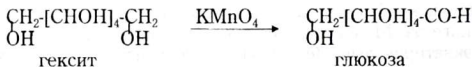
Моносахариддердин алынуу жолдору. 1. Углеводдор жаратылышта фотосинтез реакциясы кезинде пайда болот.



2. Альдолдук конденсация реакциясы аркылуу 1861-жылы А.М.Бутлеров биринчи жолу кумурска альдегидинен кальцийдин гидраг оксидинин катышуусунда кантты синтездеген:



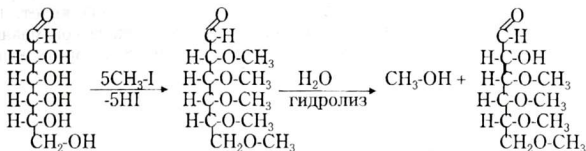
3. Көп атомдуу спирттерди акырындык менен толук эмес, окистендиргенде моносахариддер пайда болот:



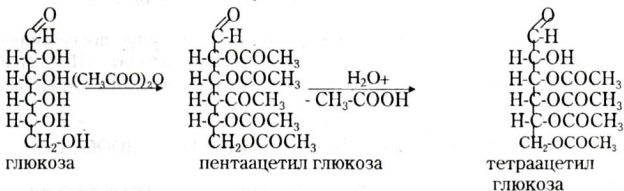
Химиялык касиеттери. Моносахариддердин молекуласында альдегид жана карбонил группалары бар көп атомдуу альдегидспирт жана кетонспирт болгондуктан, спирттерге таандык болгон реакцияларга катышуу менен бирге, альдегиддерге жана кетондорго

мүнөздүү болгон бардык реакцияларды берет (кээ биринен башкасын, мисалы бисульфиттик кошулмаларды пайда кылбайт, аммиак менен реакцияга кирбейт).

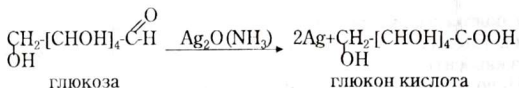
1. Моносахариддер галоиддик алкилдер менен реакцияга кирип, жөнөкөй эфирлерди пайда кылат. Мисалы, глюкоза иоддуу метил менен реакцияга киргенде жөнөкөй эфир пентаметил глюкоза алынат:



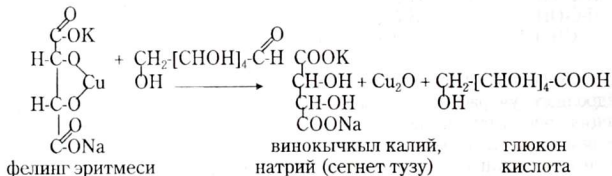
Жөнөкөй эфир түзүлүшү боюнча туруктуу кошулмалар жана гидролизге учурабайт. Ал эми жөнөкөй эфири - пентаметил глюкоза жеңил эле гидролизденип, метил спиртин бөлүп чыгаруу менен тетраметил глюкозага айланат. Тетраметил глюкоза альдегидке мүнөздүү реакцияны, мисалы, күмүш күзгү реакцияны берсе, ал эми пентаметил- глюкоза бул реакцияны бербейт. Себеби глюкозанын ачык чыңжырлуу структурасы далилдей албайт. Ушул абал глюкозанын татаал эфирди пайда кылуусунда жана анын гидролизденишинде да учурайт. Мисалы, глюкоза уксус ангидриди менен реакцияга кирип, татаал эфирди, пентаацетил глюкозаны пайда кылат. Гидролизденген кезде уксус кислотасын бөлүп чыгаруу менен тетраацетил глюкоза алынат.



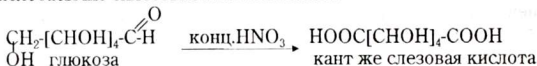
2. Карбонил группасына болгон реакциялар: Окистенүү реакциясы. Альдозалар окистенүү реакциясына абдан жөндөмдүү келишет. Мисалы, глюкоза күмүш оксидинин аммиактагы эритмесинде калыбына келет (күмүш калыбына келип, глюкоза окистенет). Фелинг эритмесиндеги жезди анын закиси түрүндө калыбына келтирилип, глюкоза окистенет. Демек, глюкоза альдегиддер сыяктуу окистенүү реакцияларына катышат.



Реакция кезинде калыбына келген күмүштүн бир бөлүгү кара чөкмө түрүндө чөксө, бир бөлүгү пробирканын же колбанын капталдарына күзгүдөй жалтырак такты пайда кылуу менен калыбына келет. Бул реакция "күмүш күзгү" реакциясы деп аталып, техникада чоң мааниге ээ, өнөр жайда күзгү даярдоо иштерин канттын эритмесинде жүргүзүлөт.



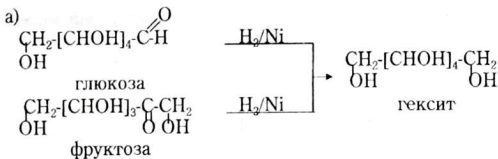
Эгерде глюкозанын окистенүү реакциясын коюлтулган азот кислотасында жүргүзсө эки негиздүү көп атомдуу оксикислота кант кислотасы же силезовая кислота алынат:



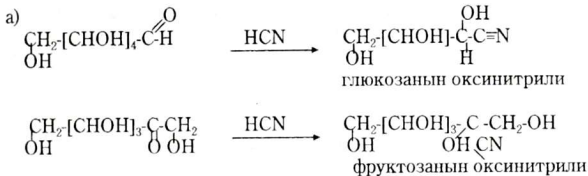
Ушул реакцияны фруктоза менен жүргүзгөндө, окистенүү процессинде углероддун скелети сакталбастан эки кислота алынат (Поповдун эрежеси боюнча: кетондор окистенгенде углерод скелети молекулада сакталбайт).



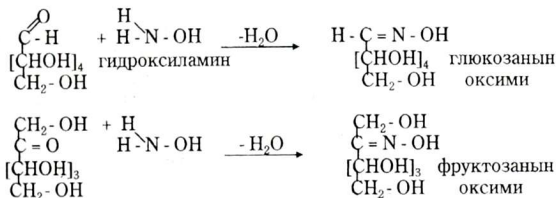
Копулуу реакциялары. Катализаторлор никельдин, платинанын, палладийдин катышуусунда альдогексоздорго, кетогексоздорго акырындык менен водородду таасир эткенде көп атомдуу спирттер алынат.



б) алдогексозаларга, кетогексозаларга синил кислотасын таасир эткенде оксинитрилдер алынат:

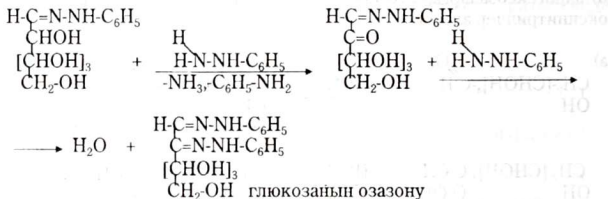
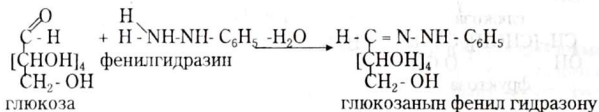


Орун алмашуу реакциялары. Альдегиддер жана кетондор сыяктуу эле гексозалар гидроксилламин менен реакцияга кирип, гексозалардын оксимдерин пайда кылат:

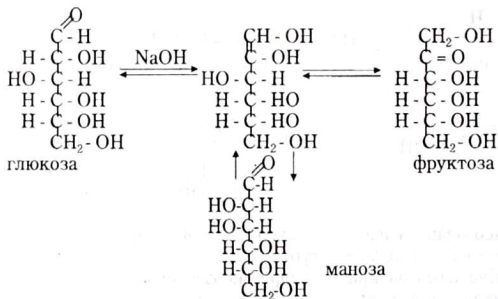


Альдогексозалар жана кетогексозалар фенилгидразин менен реакцияга киргенде, пластинка түрүндөгү сары кристаллдар чөкмө болуп чөгөт. Бул алынган кристаллдар гексозалардын азозондору деп аталып, техникада чоң мааниге ээ. Кант заводунда канттын чыгуу процентин жогорулатуу үчүн колдонулат. Андыктан кант алуудан калган таштандыларды эртимеге өткөрүп, фенил гидразиндин эритмесин таасир этишет. Бир молекула гексоза үч молекула фенилгидразин менен реакцияга кирет. Эң мурда гексозалардын фенилгидразондорун пайда кылат, экинчи молекула фенилгидразин менен глюкозанын ортосунда окстенүү калыбына келүү реакциясы жүрөт. Глюкозада жаңыдан пайда

болгон карбонил группасы үчүнчү молекула фенилгидразин менен өз ара аракетенишип гексозанын озонун пайда кылат.



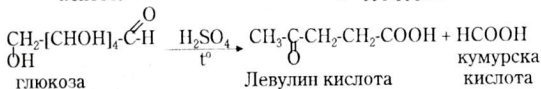
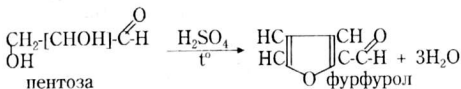
Гексозалар щелочтор менен өз ара аракетенишкенде биринчи жана экинчи углерод атомдорунун изомеризацияланып, натыйжада канттардын аралашмасы алынат. Мисалы, глюкозадан маноза жана фруктозанын аралашмалары пайда болот:



Щелочтордун таасиринде глюкозанын изомеризацияланышынын себеби, глюкоза, маноза жана фруктозалар енолизация процессине жеңил өтүүчү гексозалардан болуп саналат. Эгерде глюкозага пиридинди таасир эткенде фруктоза алынат (С.Н.Данилов, Э.Д.Данилова). Ал эми глюкозаларды концентрациясы жогору болгон щелочтор менен

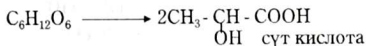
жылытканда күрөң түскө өтүү менен гексозалар окистенүүнүн натыйжасында чайырга айланышат (күйгөн кант жыттанат, бул процесс канттарды карамелизациялоо деп аталат).

Гексозалар кислоталар менен аракетенишкенде пентозалар гетероциклдик кошулмаларга - фурфуролго, ал эми гексозалар левилиновая кислотасына айланат:



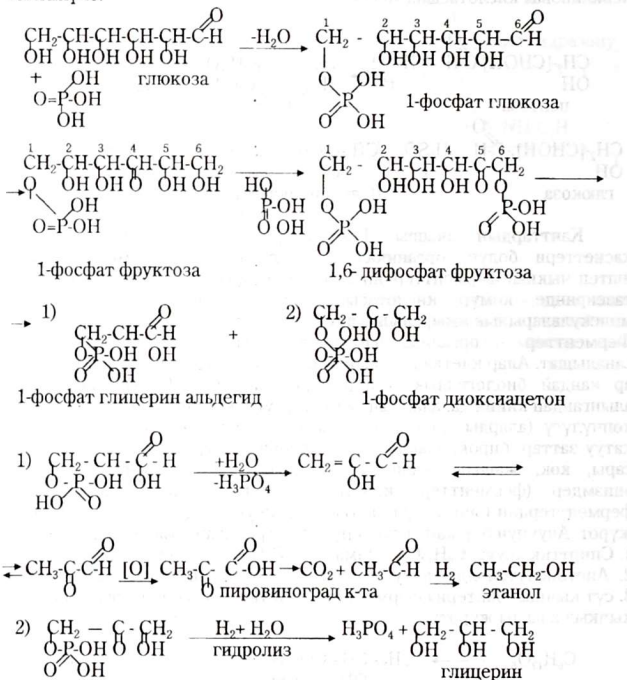
Канттардын ачышы. Гексозалардын эң манилүү химиялык касиеттери болуп, органикалык катализаторлордун микроорганизм иштеп чыккан ферменттердин таасири астында ачийт. Ферменттердин таасиринде көмүр кислотасын бөлүп чыгаруу менен канттын молекулаларынын ажыралышы ачуу (же канттардын ачышы) деп аталат. Ферменттер - организмдеги биологиялык катализаторлор болуп саналышат. Алар клеткада абдан аз санда (0,01 пайызга жакын) болушуп ар кандай биологиялык реакцияларга катышат. Клеткадан бөлүнүп алынгандан кийин да, алардын активдүүлүгү жоголбойт. Ферменттердин көпчүлүгү (аларды энзимдер деп аташат) сууда жакшы эрүүчү тиссүз катуу заттар, бирок, алардын кээ бирлери ар түрдүү түскө ээ (мисалы, сары, көк, жашыл, жашыл-күрөң ж.б.). Азыркы убакта көптөгөн энзимдер (ферменттер) кристалл түрүндө алынган. Мына ушул ферменттердин (энзимдердин) таасиринде углеводдордун ачуу процесси жүрөт. Ачуунун бир канча түрлөрү белгилүү. Алар төмөнкүлөр:

1. Спирттік ачуу: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \xrightarrow{\text{зимаза}} 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 2\text{CO}_2$
2. Ацетонобутанолдук ачуу (ацетон жана бутил спирти пайда болот):
3. сүт кычкыл бактерия ферменттеринин таасири менен глюкозанын сүт кычкыл ачышы жүрөт:



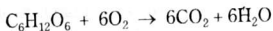
Жогоруда корсотулгон бир канча ачуулардан спирттик ачуу чоң мааниге ээ. Спирттік ачышты тажрыйба жүзүндө байкоого болот. Глюкозанын эритмеси жана бир аз өлчөмдөгү майдаланган ачыткыч салынган колбаны жылуу жерге коет. Бир канча убакыт өткөндөн кийин эритмеден газдын көбүктөрүнүн бөлүнүп чыга баштаганы байкалат. Ачыган кезде кандай газдын пайда болгондугун билүү үчүн анып акиташ

суусу аркылуу өткөрүүгө болот. Акиташ суусунун чангылтанышы көмүр кычкыл газынын бөлүнүп чыккандыгын көрсөтөт. Колбадан этил спиртинин пайда болгонун байкоого болот. Глюкозанын химиялык ачып процесси өтө татаал. Жогорудагы моносахариддерден этил спиртинин алынышы суммардык гана көрүнүш. Спирттик ачуунун толук механизми төмөнкүчө:



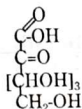
Моносахариддер глицерин сыяктуу (бир атомдуу спирттердей эле) кычкыл касиетке ээ болгондуктан андагы гидроксил группалары оор металлдардын иондору менен реакцияланышып, алкоголяттарды (сахараттарды) пайда кылат. Канттардын бул касиети моносахариддердин конформациясын эксперименталдык аныктоодо колдонулат.

Негизги моносахариддер жана алардын мааниси. Моносахариддерден d-глюкоза (жүзүм канты) жаратылышта кеңири таралган жана эң маанилүүсү. Өсүмдүктөрдүн жана жашылчалардын составында эркин түрүндө кездешет. Демек, татаал углеводдордун составында кошулмалар түрүндө, мисалы крахмал жана клетчатканын составында кездешет. d-глюкоза медицинада жеңил сиңирилүүчү азык зат катарында колдонулат. Организмдин клеткаларында глюкоза окистенет. Бул процесс ырааттуулуктагы бир катар стадияда жүрөт да, энергияны бөлүп чыгарат. Глюкозанын окистенишинин акыркы продуктысы болуп көмүр кычкыл газы жана суу эсептелет:

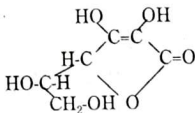


Окистенүү реакциясы баскычтуу жүргөндүктөн окистенүүчү заттарда болгон энергия аз-аздан, бара-бара бошойт. Бул энергиянын бир азы жылуулук түрүндө бөлүнүп чыгат, ал эми анын көп бөлүгү организмдеги энергиянын универсалдуу аккумулятору болуп саналган аденозин трифосфор кислотасын (АТФ) синтездөө үчүн жумшалат. d-манноза жана d-глюкоза жаратылышта татаал углеводдордун составдык бөлүктөрүндө кездешип, алардын гидролизинде эркин түрүндө алынат. - d-фруктоза (жемиш канты) жашылчаларда, балда кездешип, татаал углеводдордун мисалы, сахарозанын, инулиндин составдык бөлүгүнө кирет, күчтүү солго бурулуу касиетине ээ, ошондуктан кээде левулаза деп да аталат. d-фруктоза башка канттарга караганда 4 эсеге таттуу келет. d-ксилоза (жыгач канты) - татаал углевод гемицеллюлозанын составдык бөлүгүнө кирет. α-Арабинозаны татаал углеводдорду гидролиздөөдөн алышат.

Жаратылышта моносахариддердин туундусу болгон, жандуу организмдердин зат алмашуу процессинде чон мааниге ээ болгон заттар да кездешет, ал мисалы, l-аскарбиновая кислотасы (витамин С). Адамдардын суткалык С витаминин талап кылуусу орточо 50 мг га барабар болот. Аскарбин кислотасы 1928-жылы биринчи жолу Сент-Дьер тарабынан алынган, түзүлүшү енолдук формага ээ болгон 1,4- лактон 2-кето- α-гулон кислотасы:

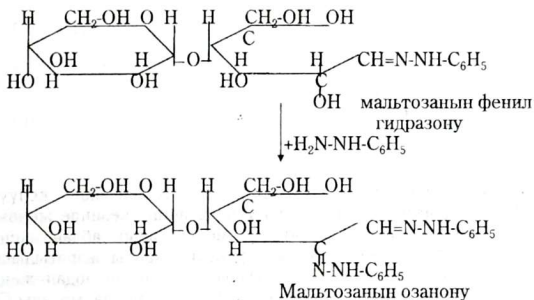


2-кето-1-гулон кислота

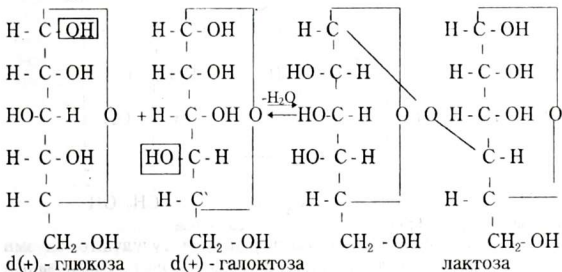


l-аскарбиновая кислота

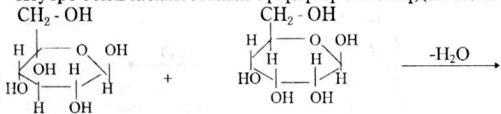
Техникада аскарбин кислотасын d-глюкозадан алышат.



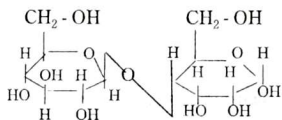
Сүт каны (лактоза). Лактоза сүттүн составында 4-5% болот да сүттөн алынат. Сүттүн составынан майын жана казеинди (белокту) ажыратып алып, бууланткан кезде кристалл түрүндө лактоза алынат. Сүт каны лактоза бир молекула суу менен призма түрүндө кристаллга айланат. $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot H_2O$ Лактоза төрт же беш эсеге сахарозага караганда таттуу эмес. Лактоза, айрыкча, эмчектеги жаш балдар үчүн эң жакшы азык зат болот. Лактоза, ажыраган кезде d- галактозаны жана d- глюкозаны пайда кылат. Фишер боюнча лактозанын түзүлүшү төмөнкүдөй болот:



Хеуерс боюнча лактозанын түзүлүшү төмөнкүдөй болот;

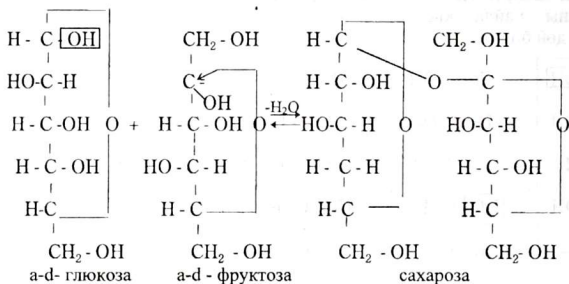


β -d (+)- глюкоза α -d (+)- галактоза

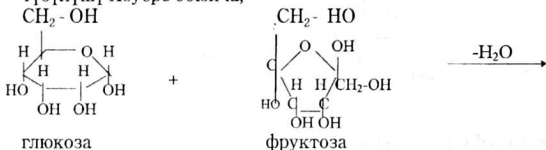


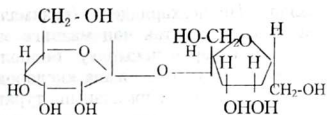
Лактоза

Калыбына келбөөчү дисахариддер. Калыбына келүүчү дисахариддерге караганда капттын бул түрү реакция кезинде жонөкөй жана татаал эфирлерди пайда кылуу менен алар абдан жеңил гидролизденет. Сахароза, кызылча же тростник канты жаратылышта кеңири таралган дисахариддер. Сахарозанын гидролизи абдан жеңил жана тез жүрөт (абдан начар кислотанын катышуусунда да, мисалы CO_2 нин катышуусунда). Сахароза Фелинг эритмесин калыбына келтирбейт, фенилгидразин менен реакцияга кирип, фенилгидразонду жана озонду пайда кылбайт. Демек, сахарозанын молекуласында карбонил же карбонил группасына өтүүчү гидроксил группасы жок. Сахароза гидролизденгенде глюкозаны жана фруктозаны пайда кылат. Демек, сахарозанын түзүлүшүн глюкоза менен фруктозанын түзүлүшүнөн издөө керек: Фишер боюнча:



Сахарозанын молекуласында фруктоза фураноздук түзүлүштө, ал эми эркин абалына пираноздук түзүлүштө (формада) болот. Сахарозанын түзүлүшү Хеуерс боюнча;





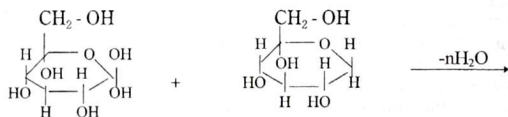
сахароза

Сахарозанын гидролизденишин (ажырашы) поляриметрдин жардамы менен жеңил эле байкоого болот, себеби, сахарозанын эритмеси оңго бурулуу касиетине ээ болсо, ал эми d-глюкозанын жана d-фруктозанын эритмеси солго бурулуу касиетине ээ болот. d-фруктозанын оптикалык солго бурулуусу үстөмдүк кылгандыктан d-глюкоза жана d-фруктозанын аралашмасы инверсиялык кант деп аталат (жасалма бал). Инверсиялык кубулуштун катализаторлору болуп, ферменттер жана кислоталар саналат. Сахароза өсүмдүктөрдүн жалбырактарында, уругунда жана жемиштеринде кездешет, айрыкча жемиш өсүмдүктөрдүн, мисалы: кант кызылчасынын составында 27% ке кант тростнигинин денечелеринде (согунда) 14-26% ке жакын сахароза болот. Сахароза эң негизги тамак заты катарында колдонулат. Өнөр жайларда сахарозанын кант кызылчасын же кант тростнигин майдалап, биринчи милдет - кызылчадан кантты суу менен бир кыйла толугураак чыгарып алуудан турат. Мына ушул себептен кызылчаны механикалык жол менен жука кылып кесипет да, аларды бир катар иреттүүлүккө кошулган аппараттарга - диффузорлорго сальшат. Диффузорлор аркылуу ысык сууну жиберипет. Суу аппараттардан аппаратка өтүү менен, барган сайын канттын санын көбөйткөндөн көбөйтө берет. Алынган эритмеден кантты али бөлүп алууга болбойт, анткени кызылчадан чыккан кошундулар - органикалык кислоталар, белоктор, боек заттар жана башкалар кантты абдан булганчы кылып жиберет да, кристаллдашууга жолтоо кылат. Бул үчүн кант эритмесине акиташ сүтүн кошушат. Кальций кычкылынын гидратынын таасири астында органикалык кислоталар жана башка аралашмалар эритмеден чөкмө болуп чөгөт. Сахароза эритмеде калат, анткени кальций кычкылынын гидраты менен эрий турган сахаратты берет. Сахараттан сахарозаны кайрадан бөлүп алуу керек. Буга көмүрдүн кош оксидин таасир эткенде, кальцийдин карбонаты түрүндө чөктүрүп, сахарозаны бөлүп чыгарат. Чөкмөдөн ажыратылган эритмени бууландырып, кристалл түрүнө келтиришет. Кумшекер мына ушинтип алынат. Кумшекердин бир бөлүгү кошумча түрдө тазартылгандан кийин чакмак канттарды өндүрүүгө жумшалат. Шериктеш өлкөлөрдө өнүккөн кант өнөр жайлары көп, Кызылчадан кантты алуу боюнча бизде жүздөгөн заводдор иштейт (СНГ). Кант кызылчасын өстүрүүгө жана анып канттуулугун жогорулатууга көп көңүл бурулат.

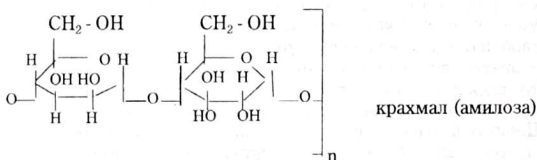
Полисахариддер же полиозалар. Полисахариддер (крахмал, клетчатка) физиологиялык жана практикалык жактан чоң мааниге ээ болгон, жаратылышта кеңири таралган гетерочынжырлуу биополимерлер болуп саналат. Полимердик чынжыр углерод жана кислород атомдорунан куралып, моно-, дисахариддерден айырмаланып турат (сырткы көрүнүшү боюнча): Крахмал сууда эрибеген, жылуу сууда коллоиддик эритмени пайда кылуучу ак түстөгү жытсыз, түссүз аморфтук зат. Полисахариддердин негизги өкүлдөрүнө крахмал, клетчатка, гликоген же жаныбар крахмалы кирет.

Крахмал. Крахмал $(C_6H_{10}O_5)_n$ өсүмдүктөрдүн запастык азык заты болуп, алардын уруктарында, тамырында жана жалбырактарында кездешет. Өнөр жайларда крахмалды картошкадан (12-24 %) жүгөрүдөн (57-72) пайыз алышат. Крахмал сууда эрибей турган ак порошок. Крахмал ысык сууда көбөт да, коллоиддик эритмени - клейстерди пайда кылат. Крахмал углероддун кош оксидинен өсүмдүктөрдүн жашыл (хлорофилли бар) клеткаларынын сиңирген продуктасы болуп саналат, мына ошондуктан өсүмдүктөр дүйнөсүндө ал эбегейсиз көп таралган. Крахмал адам баласы үчүн эң маанилүү азык заттарынын бири болуп саналат.

Крахмалдын түзүлүшү. Жогорку молекулалуу башка көп кошулмалардан айырмасы, крахмалдын молекуласы элементардык звенолордун саны менен гана айырмаланбастан ошону менен бирге өзүлөрүнүн структурасы боюнча да айырмаланат. Крахмал эки полисахариддердин - амилозанын жана амилопектиндин аралашмасы болуп саналат. Амилоза α -D-глюкозанын молекулалары 1→4 абалында бири-бири менен төмөнкүчө байланышкан:

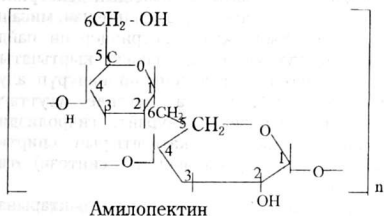


α - d - глюкоза



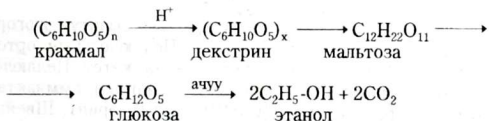
Амилоза түзүлүшү боюнча жип сыяктуу түз сызыктуу абалга ээ болуп, молекуласынын массасы 30000 ден 160000 жетсе ал эми

амилопектиндин түзүлүшү бутакталган түзүлүшкө ээ болуп, молекуланын массасы 100000 - 1000000 го жетет. Амилопектиндин молекуласында глюкозанын звенолору 1-6 абалында төмөнкүчө байланышкан:



Крахмалдын иод менен өз ара аракеттенишинде көк түстүн пайда болушу амилозага таандык, Ал эми амилопектин болсо иод менен кызгымтыл түстү пайда кылат. Ошондуктан, крахмалды иод менен болгон реакциясында таза көк түс байкалбастан кызгымтыл көк түстүн пайда болушу мына ушулу менен түшүндүрүлөт. Крахмал кычкыл чөйрөдө гидролизге дуушар болот. Күкүрт кислотасынын катализдик таасири астында крахмалдын глюкозага айлануу реакциясын 1811-жылы орус окумуштуусу К.Кирхгоф ачкан, глюкозанын алынышында ал иштеп чыккан жолдору азыркы убакта да пайдаланууда.

Крахмалдын гидролиздениш схемасы төмөнкүчө:



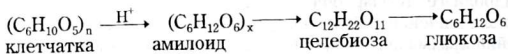
Крахмал биздин тамагыбыздын негизги углеводу болуп саналат. Бирок аны организм түздөн-түз сиңире албайт. Май сыяктуу ал эң мурда гидролизге дуушар болот. Бул процесс тамакты ооздо чайнап жатканда эле шилекейде болгон ферменттин таасири астында башталат. Андан кийин крахмалдын гидролизи ашказанда жана ичегиде улантылат. Пайда болгон глюкоза ичегилердин беттери аркылуу канга сиңирилет да боорго берет. Ал эми андан организмдин бардык ткандарына тамак катарында кетет. Глюкозанын ашыгы боордо жогорку молекулалуу углевод-глюкоген түрүндө топтолот., аны жаныбарлар крахмалы деп да аташат. Глюкоген түзүлүшү боюнча крахмалдан молекулаларынын өтө бутактангандыгы менен айырмаланылат. Бул запас глюкоген тамакты

кабыл алуунун аралыктарында кайрадан организмдин клеткаларынын сарп кылышына жараша глюкозага айланат. Крахмалдын гидролизинен аралык продукталары (декстриндер) крахмалдын өзүнө караганда оңой сиңирилет. Анткени, кичине өлчөмдөгү молекулалардан турат да, сууда жакшы ээрийт. Тамакты даярдоодо көп убакта крахмалдын декстринге айланышына байланыштуу болот. Крахмалдын бир аз гидролизи, мисалы картошка, нан бышырууда жүрөт. Жабышкан декстриндердин пайда болушу, атап айтканда, нанда жана куурулган картошкада кыртыштын түзүлүшү менен түшүндүрүлөт. Крахмал этил спиртин өндүрүп алуу үчүн жумшалат. Бул процессте крахмал, а дегенде угуттагы ферменттердин таасири астында гидролизге учурайт, гидролиздин продуктыларын, андан кийин ачыткыларды катыштырып спиртке ачытышат. Өнөр жай керектөөлөрүнө кетүүчү (каучуктун синтези) этил спиртин синтездик жол менен алышат.

Инулин. Молекуласынын составы d-фруктозанын калдыктарынан турган крахмалдын изомери болгон полисахарид. инулин аш казанда фруктозага гидролизденгендиктен крахмал сыяктуу эле организм үчүн азык заттардан болуп саналат.

Целлюлоза. Целлюлоза же клетчатка бардык өсүмдүктөрдүн сотавына кирип, алардын клеткаларынын чел кабыктарын пайда кылат. Анын аты (целлула-клетка) мына ушундан келип чыккан. Целлюлоза өсүмдүктөргө зарыл болгон бекемдикти жана ийилгичтикти берип, алардын скелети сыяктангансып көрүнөт. Пахтанын буласында 98 % чейин целлюлоза болот, зыгыр менен кара куурайдын булалары негизинен целлюлозадан турат; жыгачта ал 50% ке жакын болот. Кагаз, кебезден жасалган кездемелер целлюлозадан жасалган нерселер болуп саналат. Целлюлоза тышкы көрүнүшү боюнча сууда жана органикалык эриткичтерде эрибей турган булалуу катуу зат.

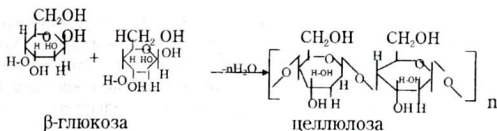
Целлюлозанын түзүлүшү. Целлюлоза крахмал сыяктуу жогорку молекулалуу табигый полимер болуп саналат. Целлюлозанын орточо молекулалык салмагы 100000 ден 1000000 го чейин жетет. Целлюлоза коюлтулган күкүрт кислотасында жана жез оксидинин аммиактагы эритмесинде (Швейцер реактивинде) $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$ эрийт. Швейцер реактивинин эритмесинде целлюлоза химиялык составы өзгөрбөгөн, бирок башка агрегаттык абалда чөкмө болуп чөгөт. Целлюлозанын минералдык кислоталар менен акырын жылытканда гидролизденет:



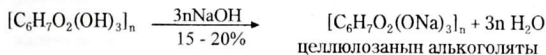
Амилоид крахмалдагы декстеринге туура келген целлюлозадагы аралык зат, ал кыска мөөнөткө целлюлоза менен концентрацияланган күкүрт кислотасы өз ара аракеттенгенде пайда болот. Амилоидди алуу үчүн целлюлозага 80% түү күкүрт кислотасын кыска убакытка таасир этип, андан кийин суу жана аммиак менен жууп, пайда болгон илешкээк

массаны кагаз бетине тыгыз жаткырышат. Ушундай жол менен даярдалган кагаз жасалма пергамент деп аталып чирибей сакталат (жасалма пергаментке жазылган материалдар биздин күнгө чейин келип жеткен).

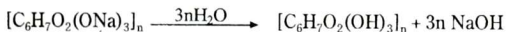
Целлюлозанын молекуласы β -глюкозанын калдыктарынан төмөнкүчө түзүлгөн



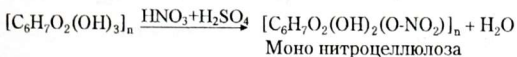
Целлюлозанын химиялык касиеттери. Целлюлозанын молекуласындагы глюкоза калдыгында химиялык реакцияга катышуучу үч гидроксил группасы бар, ошондуктан целлюлозанын формуласын $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$ деп жазууга болот. Формулада көрсөтүлгөндөй целлюлоза көп атомдуу спирт болгондуктан, ушул үч гидроксил группалардын эсебинен целлюлозада жөнөнкөй жана татаал эфирлерди бере алат. Техникалык максатта целлюлозаны иштетүүчү процесси мына ушул реакцияга негизделген. Эгерде целлюлозага узак убакытка 15-20 пайыздуу натрий жегичинин эритмесин таасир эткенде целлюлозанын алкогольаты алынат:



Щелочтук целлюлозага сууну таасир эткенде кайрадан щелочко жана целлюлозага ажырайт.

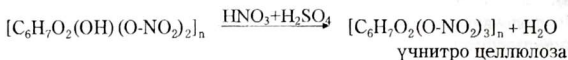


Бул процесс 1840-жылы орус ишженери Мерсер тарабынан табылгандыктан целлюлозаны мерсеризациялоо процесси деп аталат. Мерсерленген целлюлоза андан ары химиялык иштетүүгө абдан жөндөмдүү абалга келип калат. Целлюлозанын азот кычкылы эфирлери чоң мааниге ээ болот. Алар целлюлозага күкүрт кислотасын катыштарып, азот кислотасы менен таасир кылганда алынат.





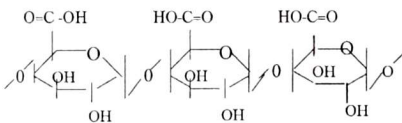
динитро целлюлоза



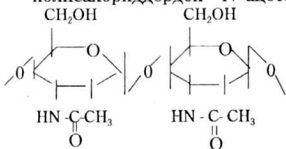
Динитроцеллюлоза же колоксилин, ал эми үч нитроцеллюлоза же пироксилин деп аталат. Пироксилин - өтө күчтүү жарыпгыч зат болот. Ал түтүнсүз дарыны өндүрүү үчүн колдонулат. Целлюлозанын уксус кычкыл эфирлери - ацетиллюлозаны техникада целлюлозага кычкыл чөйрөдө уксус ангидридин таасир этүү жолу менен алышат:



Целлюлозанын үч ацетаты жана диацетил целлюлоза техникада ацетат шелкун жана пластмасаларды (күйбөөчү пленкаларды) алууда колдонулат. Ал эми целлюлозанын алкоголятына күкүрттүү углеорду таасир эткенде целлюлозанын ксантогенаты алынат. Техникада целлюлозанын ксантогенатынан вискоздук булаларды, же вискоздук шелкту алууда колдонулат. Галактозанын молекуласында биринчилик спирттик гидроксил окистенгенде галактурон кислотасы алынат. Ушундай түзүлүшкө ээ болгон целлюлоза /анчалык жогору эмес молекулалык салмактагы, мисалы, 20.000 - 200.000 өсүмдүктөрдө кеңири таралып пектин кислоталары деп аталат:



Пектин кислоталарынын толук эмес эфирлери тамак өнөр жайларында джемдерди жана варениелерди консистенциялоо иштеринде колдонулат. Кээ бир деңиз курт кумурскларынын организми жана рактардын тышкы кабыгы целлюлоза тибиндеги полисахориддерден - N-ацетил глюкозаминден - хитинден турат.



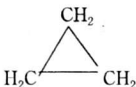
- хитин

Целлюлозанын (жыгачтын) составында щелочто эрүүчү компоненттер кездешет. Бул компоненттер щелочто эриген кезде сульфиттик целлюлозага айланышат. Бул кошулмалардын массасы анчалык көп эмес 30000 болуп, гемицеллюлоза деп аталган гетерополисахариддер болуп саналат.

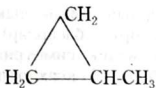
11. ЦИКЛОАЛКАНДАР

Биз карап өткөн атомдору ачык тизмектүү чектүү углеводороддордон - парафиндерден сырткары туюк, циклдик түзүлүштө болгон углеводороддор да бар. Алар циклопарафиндер деп аталып, төмөнкүдөй жалпы молекулалык формулага C_nH_{2n} ээ болот. Циклопарафиндердин жалпы формуласы этилендик углеводороддордун формуласына окшош экендиги көрүнүп турат. Бирок, бул окшоштук сырткы гана окшоштук. Циклопарафиндер составы боюнча өзүлөрүнө ылайык келүүчү парафиндерден молекулаларында эки атом водороддордун кем болушу менен айырмаланышат. Ушул атомдордун бөлүнүп чыгышынын эсебинен углероддук шакекче туюнтулат. В.В.Марковниковдун сунушу боюнча циклопарафиндерди нафтендик углеводороддор деп аташат. Себеби, биринчи жолу циклопарафиндер В.В.Марковников тарабынан Баку нефтисинин составынан табылган эле. Нафтендик, же циклопарафиндик углеводороддор ар кайсы жердин нефтисинин составында артурдүүчө болот. Мисалы Америка нефтисинин бензин фракциясынын составында 27 парафиндик углеводород, 14 циклопарафиндик, 14 жыпар жыттуу углеводородор табылган. Чектүү циклдик углеводороддорду метилен CH_2 тобуна карата полиметилендик углеводороддор деп да аташат.

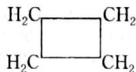
Номенклатурасы жана изомериясы. Жөнөкөй циклдик углеводороддор составы C_3H_6 - циклопропан же үч метилен:



Кийинки C_4H_8 болгон гомологу эки структуралык изомерияга ээ болот:

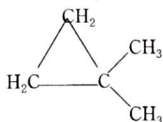


метилциклопропан

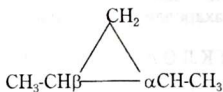


циклобутан

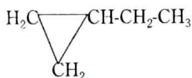
Ал эми составы C_5H_{10} болгон циклопарафиндик углеводороддордун беш структуралык изомерлери болот:



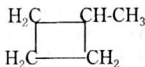
1,1-диметилциклопропан
(α, α -диметил үч метилен)



1,2-диметилциклопропан
(α, β -диметил үч метилен)



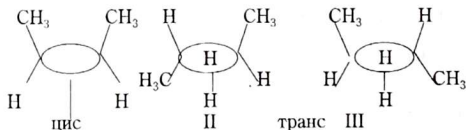
этилциклопропан
(этил үч метилен)



метилциклобутан
(метил 4-метилен)

Циклдик кошулмалар негизинен төмөнкүчө бөлүнөт: 1) Кичине циклдер - 3-4 мүчөдөн; 2) Кадимки циклдер: 5-7 мүчөдөн; 3) Орточо циклдер: 8-12 мүчөдөн турат.

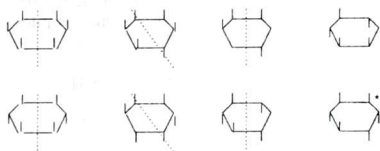
1. Чоң циклдер (макроциклдер): мүчөлөрдүн саны 12 ден көп болот. Шакекчеде бир гана орун басар болсо анын стереоизомери болбойт. Эгерде циклде (шакекчеде) эки орун басар болсо, анын геометриялык жана оптикалык изомерлери пайда болот (11.1-сүрөт).



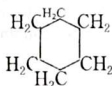
11.1- сүрөт. Диметилциклопропандын цис-транс изомерлери

Геометриялык изомериялар орун басарлардын геминалдык абалдан башка (бир углерод атомунда турган эки орун басарлар) бардык абалдарда пайда болот. Эгерде молекула тегиздик симметриясына ээ болбосо анда оптикалык изомериялар пайда болот. Гексахлорциклогександын (инсектицид-гексахлоран) же гексациклогександын (инозит) геометриялык сегиз изомеринин ичинен бири гана оптикалык жактан

активдүү болуп эки антиподго ээ болот (ал жылдызча менен белгиленген). Калгандары симметриялуу абалга ээ болот:



Циклдик углеводород циклогексан C_6H_{12} , алты мүчөлүү шакекче, түзүлүшү төмөнкүчө:

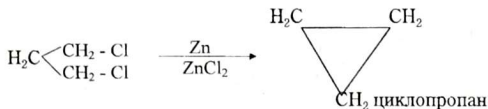


(шакекчедеги водород атому шакекченин каныккандыгын көрсөтөт)

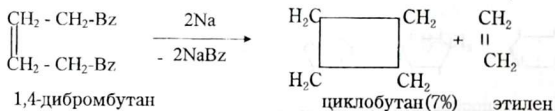
Демек, циклопарафиндик углеводороддордун аты рационалдык номенклатурадан башка да метилен группасынын саны боюнча, Женевалык номенклатура боюнча атоодо углеводороддун атынын астына «цикло» - деген сөздү кошуп аташат (жогоруда көрсөтүлдү).

Альнуу жолдору. Циклоалкандар (циклогексан жана циклопентан) жана алардын анчалык көп эмес кислороддук кошулмалары (карбон кислоталары нефтинин составында кездешет). Баку нефтисинде 80 пайызга жакын болот. Циклопарафиндик углеводороддорду изилдөөдө орус окумуштуулары Е.А. Марковникованын, Г.Г.Густавсондун, Н.Д.Зелинскийдин, Н.Я. Демьяновдун, Н.М.Кижнердин, С.С.Наметкиндин жана Б.А. Казанскийдин илимий иштери чоң. Ушул эле багытта чет өлкөлүк окумуштуулар А. Байер, Л.Ружсички, К. Неницеску эң маанилүү илимий изилдөө иштерди жүргүзүшкөн. Циклопарафиндик углеводороддор жалпы жана атайын жолдор аркылуу алынат.

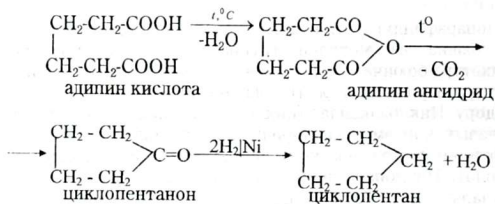
1.Углеводороддордун дигалогендик кошулмаларын натрий металланын (Фрейнд) же цинктин (Г.Г. Густавсон) жардамы менен дегалогендөө жолу аркылуу алынат:



Төрт, беш алты мүчөлүү циклдик кошулмалар бул жол менен абдан кыйынчылыкта алынат, себеби ажыроо реакциясы үстөмдүк кылып кетет. Мисалы, 1,4 дибром бутанга натрий металдын таасир эткенде циклобутан бар болгону 7 пайыз гана алынат, ал эми реакциянын негизги продукту сы этилен болот:

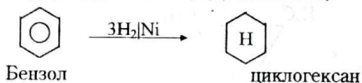


2. Эки негиздүү карбон кислоталарын циклизациялоо эки багытта жүрөт: а) Аларды кээ бир металлдардын оксиддеринин катышуусунда (MnO, BaO) ысытуу; б) Алардын кальций туздарын буулантуу жолу менен: бул жол составында беш-алты мүчөлүү циклдик кошулмаларды адипин жана пимелин кислоталардан алуу абадан ылайыктуу, ал эми циклопропанды жана циклобутанды алуу мүмкүн эмес.



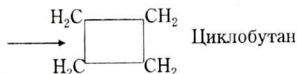
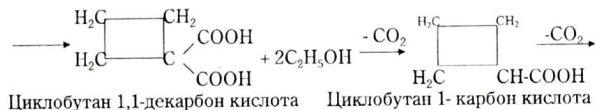
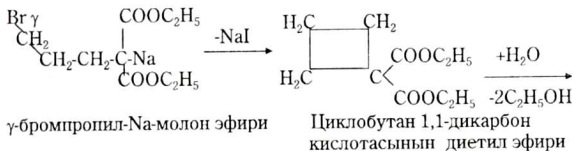
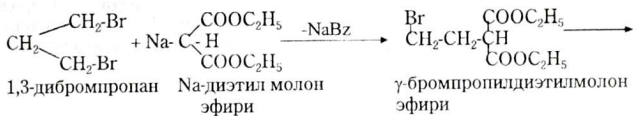
Циклопентан. Төмөнкү басым алдында эки негиздүү карбон кислоталардын торий туздарын кургак буулантуу жолу менен составы сегиз-тогуз жана он мүчөлүү циклдик углеводороддорду алуу абдан ыңгайлуу. Көп мүчөлүү циклдик кетондор жагымдуу жытка (мускус жыты) ээ болгондуктан парфюмерияда кеңири колдонулат.

3) Жышар жыттуу углеводороддорду катализатор никелдин, платинанын жана палладийдин катышуусунда гидрленгенде циклопарафиндер алынат (Н.Д. Зелинский).



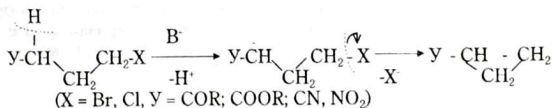
4. Каныккан углеводороддордун дигалогендик кошулмаларын натрий молон эфиридин жардамы менен конденсация реакциясы. Бул

жол составында 4-5 жана 6 мүчөлүү циклдик кошулмалардагы ыңгайлуулугу менен өзгөчөлөнөт.

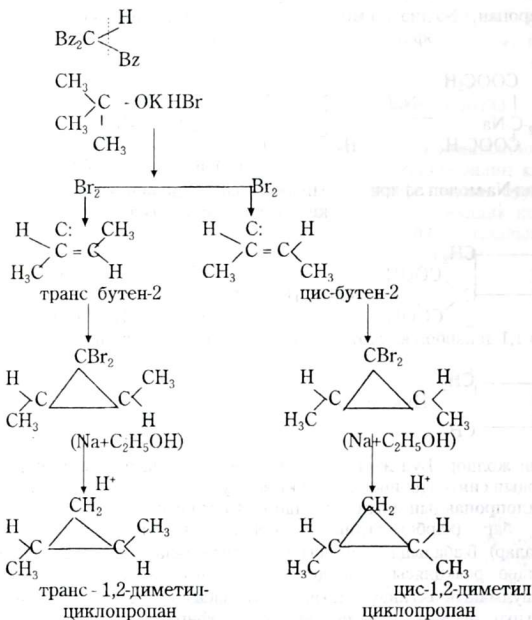


Атайын жолдор. Бул жол ар түрдүү чектүү жана чексиз циклдик кошулмалардын синтезделиши менен кызыктуу.

1. Циклопропандын алынуу жолдору. Составында электрофилдик группалары бар (карбонильдик, карбоксильдик, нитрилдик жана нитрогруппалар) β-абалында алмашылган кошулмаларды дегалогендөө же дезацилдөө реакциясы кезинде пайда болот. Шакекче абалына келүүчү кошулманын активдүү метилен группасынын β-абалында анион түрүндө ажырап чыгуучу галоген, же татаал эфирдик калдык болууга тийиш. Негиздик чөйрөнүн таасири астында пайда болгон карбониондо ички молекулалык орун алмашуунун натыйжасында шакекчеленүү (циклизация жүрөт:

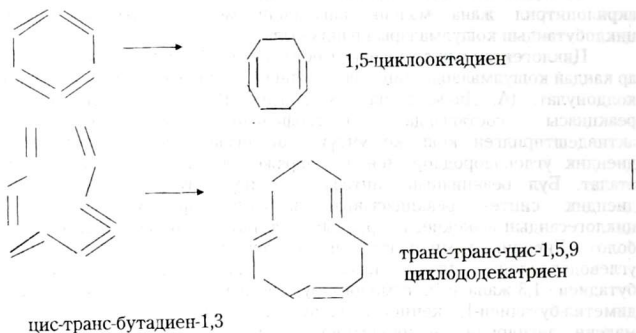


2. Карбендердин чексиз каныкпаган кошулмаларга этилендик жана ацетилендик кошулуу реакциясы. Хлорформдун же бромформдун үчүнчүлүк-бутилат калийдин катышуусунда негиздик чөйрөдө гидролизденгенде пайда болгон галогенкарбендер ($\text{Br}_2\text{C:}$) алкендерге кошулуусунун натыйжасында галогенаалкилциклопропан пайда болот:

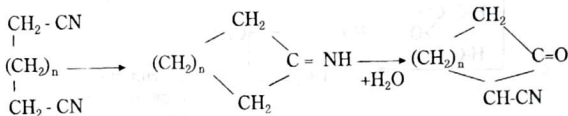
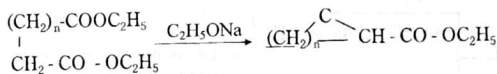


Циклобутандын алынышы. Составында активдүү кош байланышы бар чексиз каныкпаган кошулмаларды циклодимеризациялоо жолу аркылуу циклобутандын кошулмаларынын алынышы жалпы жолдордон болуп саналат, бирок ушул кезге чейин этилендин циклобутанга димеризацияланышы табылган жок. Алленди димеризациялаганда 1,2 жана 1,3-диметил циклобутан алынат (С. В. Лебедев, 1911 - ж).

Диендик синтез реакциясынын механизми бардык жагынан изилденген реакция. Реакциянын механизми шакекченин алты жериндеги электрондук булутчалардын макулдашылган жылышуусу, жөнөкөй жана кош байланыштардын бир эле убакытта үзүлүшү жана жаңыдан пайда болушу абдан иреттүүлүктө жүрөрүн көрсөтөт. Металлорганикалык комплекстүү катализаторлор 1,3-бутадиенди шакекчеленип полимеризацияланышына шарт түзөт. Бул жерде катализаторлордун мүнөзүнө жана реакциянын шартына карата полимеризациянын ар түрдүү даражасына байланыштуу циклоалкендер алынат, димерлер-циклооктадиен-1,5; тримерлер-1,5,9-циклододека-триен. Ошондой эле катализаторлордун мүнөзү пайда болгон циклоалкендердин мейкиндиктеги жайланыш абалын да багыттайт.

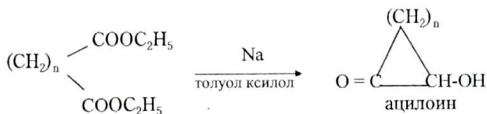


Орточо циклдеги кошулмалар татаал эфирдик конденсация реакциясынын (Дикман) жана нитрилдердин эки негиздүү кислоталар менен конденсацияланыш (Торп) реакцияларынан алынышы мүмкүн.

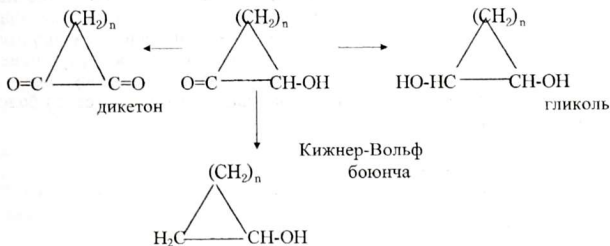


Бул реакциянын жардамы менен беш-алты жана жети мүчөлү циклдеги кошулмалардын чыгуу пайызы жакшы болгон. Бирок, циклдин

өсүшү менен алардын чыгуу проценттери кескин төмөндөгөн (кээде 0 пайызга чейин). Макроциклдердин бул реакция кезинде абдан аз санда пайда болушу молекуладагы акыркы группалардын бири - бири менен кагылушуусунун аздыгы менен түшүндүрүлөт (энтропиялык факторлор). Макроциклдик кошулмалардын мындай аз санда пайда болушу чынжырдын узарышы менен башка молекулалардын бири-бири менен кагылушуусуна тоскоолдук келтирип, жалаң гана полимердик бир жактуу өсүүнү пайда кылат. Мындай аралык реакциялардын жүрүшүн азайтып, макроциклдик кошулмалардын чыгышын көбөйтүү максатында: Циглер «Өтө жогорку суялтуу» (сверхразбавления) усулун сунуш кылган. Циглердин сунушу боюнча конденсация реакциясы молекуланын ичинде жүрсө циклдик кошулмаларды, ал эми молекулалар ортосунда жүрсө димерлерди жана полимерлерди пайда кылат. «Өтө жогорку суялтуу» - методу боюнча көп санда эриткич алынат да ага конденсация реакциясына кирүүчү затты тамчылатып, аз-аздан кошуп олтурат. Реакциянын жүрүшүндө аралык зат полимердик кошулмага караганда циклдик 9-11 мүчөлүү циклдеги кошулмалар өтө аз санда, 02 пайыз гана алынат. Ал эми орточо циклдеги кошулмалар Ацилоин методу боюнча (Штоль, Прелог) алынат. Бул метод боюнча конденсация реакциясы натрий металлнын үстү жагында жүрөт. Ичинде натрий металл бар кайнап турган ксилол же толуолго аз-аздан эки негиздүү карбон кислотасынын татаал эфириин тамчылатышат. Натыйжада ацилоиндик конденсация (циклизация) реакциясы жүрөт:



Пайда болгон оксикетон (ацилоин) андан ары дикетонго жана углеводородко айландырылат:



Циклоалкандардын түзүлүшү. Байердин чыңалуу теориясы. Циклдик түзүлүштөгү кошулмалардын түрдүүчө туруктуулугун түшүндүрүү үчүн 1885-жылы немец химиги А.Байер үч, төрт - жана беш мүчөлүү циклдик кошулмаларга чыңалуу теориясын сунуш кылды. А. Байер бул теорияны жаратууда углероддун тетраэдрдик абалын ($109^{\circ}28'$) негиз кылып алган, тетраэдрдик бурч циклдик углеводороддордо кандай өзгөргөн, канчалык бурчка жылышкан болсо, молекула ошончолук чыңалуу абалында болот деп түшүндүрөт.



$$\frac{109^{\circ}28'}{2} = 54^{\circ}44'$$



$$\angle 60^{\circ}$$

$$\frac{109^{\circ}28' - 60^{\circ}}{2} = 24^{\circ}44'$$



$$\angle 90^{\circ}$$

$$\frac{109^{\circ}28' - 90^{\circ}}{2} = 9^{\circ}44'$$



$$\angle 108^{\circ}$$

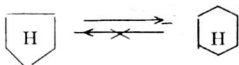
$$\frac{109^{\circ}28' - 108^{\circ}}{2} = 0^{\circ}44'$$



$$\angle 120^{\circ}$$

$$\frac{109^{\circ}28' - 120^{\circ}}{2} = -5^{\circ}16'$$

Демек, А. Байердин ою боюнча циклопропандан циклопентанды карай молекуланын чыңалуусу азайып барат. А. Байердин эсеби боюнча эң туруктуу шакекче (цикл) циклопентан, циклогександан баштап шакекченин туруктуулугу кайрадан азая баштайт. Москва университетинин лабораториясында көптөн бери циклдик углеводороддор боюнча илим изилдөө иштерин жүргүзгөн. В.В. Марковников А. Байердин бул эсептөөлөрүнө ишенбөөчүлүк менен мамиле кылган. Себеби В.В. Марковниковдун байкоосу боюнча циклопентан циклогексанга жеңил айланган, ал эми циклогексан болсо циклопентанга айланган эмес:



циклопентан

циклогексан

А. Байердин бул жаңылыштыгы 1890-жылы Закс молекулалардын тегиздикте эмес, мейкиндикте жайланышында болуп жүрбөсүн деген божомолдоону айткан, бирок бул ойдун туурасын далилдей алган эмес. 1918-жылы гана Закстын оюнун тууралыгын Мор эксперимент түрүндө далилдеди. Чындыгында эле, А. Байер бардык циклдик кошулмаларды жалпак формада тегиздиктеги абалын караган. Циклдик углеводороддордун мейкиндиктеги түзүлүшүн изилдегенде циклогександын тегиздикте эмес, мейкиндикте үч чендүү жайланышкандыгын валенттик бурчтары тетраэдрдик абалдан жылышпагандыгын молекулада Байердик чыңалуу жок экендигин көрсөттү. Эксперименттик жол менен бир метилен тобунун күйүү жылуулугун аныктаган кезде үч мүчөлүү циклден 6 мүчөлүү циклди карай азайып барарын андан ары өзгөрүү алчалык эместиги 11.1-таблицада көрсөтүлгөн.

11.1-таблица

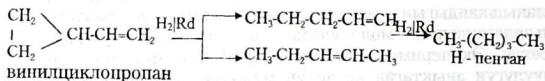
Циклоалкандардын валенттик бурчтардын өзгөрүшү жана күйүү жылуулуктары.

	Шакекчедеги углерод атомдорунун саны						
	3	4	5	6	7	8	16
Ар бир валенттик байланыштагы эсептелген өзгөрүүлөр	+24°44 ¹	9°44 ¹	0°44 ¹	-5°16 ¹	-9°33 ¹	-12°46 ¹	
Ар бир валенттик байланыштагы эксперименттик аныкталган өзгөрүүлөр	24°44 ¹	9°44 ¹	0°44 ¹	0°	0°	0°	0°
Бир метилен - CH ₂ группанын күйүү жылуулугунун айырмасы (чыңалуусуз циклогександагы - CH ₂ ге салыштырганда кДж (моль менен)	38,64	27,30	5,46	0	3,78	5,46	

Демек, таблицада көрсөтүлгөндөй энергиянын запасы үч мүчөлүү циклде эң көп да, ал эми алты мүчөлүү циклде эң аз болот. Ошону менен бирге циклогександагы бир метилен - CH₂ группасынын күйүү жылуулугу чектүү углеводороддордогу нормалдуу түзүлүштөгү CH₂ группасындай эле болот. Акыркы убакыттагы изилдөөлөрдүн жыйынтыгы циклдик углеводороддордун чыңалуусу реакцияга жөндөмдүүлүгү жалаң гана валенттик байланыштын багыты тетраэдрдик абалдан жылышуусу 109°28¹ негиз болбостон циклдеги түздөн-түз, байланышпаган атомдордун бири - бирине тийгизген таасири өз ара аракеттенүүсү да себеп болот. Мисалы, аларга: а) трансаннулярдык 1,3 - 1,4 жана 1,5 - 1,6 өз ара аракеттенүүлөр; б) циклдеги жанаша углерод атомундагы вицинальдык орун басарлардын бир эле углерод атомунда турган эки орун басарлар өз ара аракеттенүүсү Циклопропан жана анын кошулмалары циклоалкандардын ичинен аз гана абалды ээлешет, бир жагынан этилендик углеводороддордун

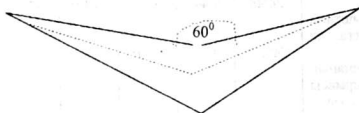
касиеттерине ээ болгону менен этилендик углеводдордо мүнөздүү болгон реакцияларга катышпайт.

Составында кош байланышы бар циклопарафин гомологдору молекуладагы кош байланыштын π - электрондук булутчалары менен циклопарафиндин электрондук булутчаларынын өз ара аракетенишүүсүнүн натыйжасында реакцияга жөндөмдүүлүгү жогору болот. Мисалы, винилциклопропан кош байланыш сакталып калуу менен циклопропандык шакекче жеңил үзүлүп гидрленүү реакциясына катышат:

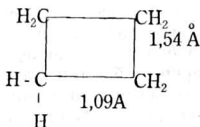


Бирок, циклопропан жана анын тундуулары этилендик углеводдордо катышкан кээ бир реакцияларды бербейт (озондоо, перманганат калийдин суудагы эритмеси менен окистендируүү жана полимеризация реакцияларын).

Циклобутан. Электрондордун дифракциясы жана инфракызыл спектроскопиянын жардамында циклобутандын түзүлүшүн изилдегенде, анын түзүлүшү жалпак эмес экендиги аныкталды

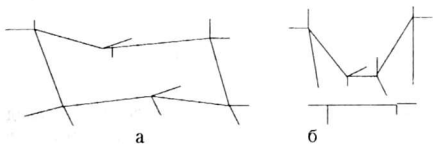


Электронграфиялык изилдөөлөрдүн жыйынтыгы циклобутандын молекуласындагы углерод-углероддук байланыштардын каныккан ачык чынжырлуу углеводдордун аралыктарына салыштырганда C-C байланыштын ядролор аралыгы узун экендиги аныкталды. Мунун себеби цикл аркылуу углерод атомундагы бири-бири менен байланышпаган атомдордун өз ара түртүлүшүүсү болушу мүмкүн:

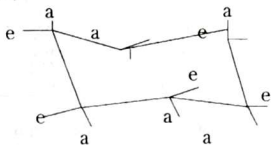


Циклопентан. Циклопентандын бардык бурчтарына көчүп жүрүүчү $0,3\text{Å}$ ден турган жалпак эмес, бир тегиздикте жатпаган түзүлүшкө ээ.

Циклогексан. Молекуласында углерод атомдорунун тетраэдрдик бурчтары ($109^{\circ} 28'$) сакталган бурчтук чыңалуусу болбогон эки формадан кресло (а) жана ванна (б) дан турат сүрөт . (11.2 сүрөт)

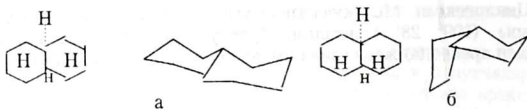


Ар түрдүү физикалык усулдардын инфракызыл, комбинациялык таралуу спектрлери, термохимиялык көрсөткүчтөр) жардамында изилденген кезде кадимки шартта циклогександын молекуласы «Кресло» абалында, ал эми газ абалында бир аз санда энергияга бай ($21-25$ кДж/моль) «ванна» абалында болот (сүрөт а,б). Кадимки температурада бул эки форманын бири-бирине тез өтүп турушу эки изомердин бөлүнүшүнө мүмкүндүк бербейт. Кресло формасындагы абалдан углерод менен водород ортосундагы химиялык байланыштардан эки түргө ажыратылат: аксиалдуу жана экваториялдуу абалда болот. (11.2 сүрөт)



11.2-сүрөт. Циклогександын молекуласындагы экваториялдуу жана аксиалдуу байланыштар

Аксиалдуу байланыштагы атом же атомдор группасы тегиздике перпендикулярдуу абалда жайланыша, ал эми экваториялдуу абалдагы атом же атомдор группасы тегиздикте жатат. Кыскача, аксиалдуу байланыштар а тамгасы экваториялдуу байланыштар е тамгасы менен белгиленет. Циклогександын туундуларында орун басарлардын ар түрдүү абалдарда жайланышы молекуланын химиялык касиеттерине таасир тийгизет. Декагидронафталин - декалин капталдары аркылуу бириккен эки циклогександык шакекчеден турат (конформациялык изомерлерге) транс - изомери кайноо температурасы 185°C , цис-изомер 193°C болуп айырмалынат.



11.3 - сүрөт. Декалиндин конформациялык изомерлери
а - транс - декалин; б - цис - декалин

Физикалык касиеттери. Циклопарафиндик углеводороддор ачык чынжырлуу чектүү каныккан углеводороддор сыяктуу эле төмөнкүдөй физикалык касиеттерге ээ. Циклопропан, циклобутан кадимки температурада газдар, циклопентан, циклогексан суюк заттар. Циклопрофиндик углеводороддордун (C_8 ге чейинкиси) кайноо температуралары таблицада көрсөтүлгөн. Углерод атомдорунун саны бирдей болгон циклоалкандардын жана алкандардын кайноо температуралары ($^{\circ}C$) таблицада көрсөтүлдү

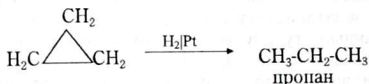
11.2 -таблица

Составында C_3-C_8 ге чейин углерод атомдору бар циклопарафиндердин жана алкандардын кайноо температуралары

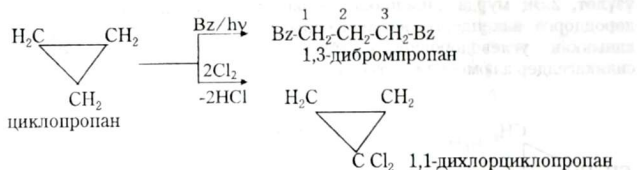
Углерод атомдорунун саны	Циклоалкандар	Алкандар
3	-33,3	-42,1
4	+12,9	-0,5
5	49,3	36,1
6	80,7	68,7
7	117,0	98,5
8	146,0	125,7

Химиялык касиеттери. Химиялык касиеттери жагынан циклопарафиндик углеводороддор негизинен үч багыт боюнча реакцияларга катышат: а) углерод атомундагы водород атомдорунун орун алмашуусу менен; б) шакекченин ачылышы менен; в) циклдин (шакекченин) таарышы жана кеңейиши менен жүргөн реакциялар.

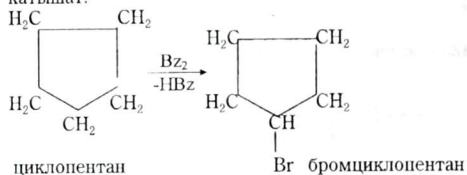
1. Каталитикалык гидрогенолиз ($C-C$ байланыштын үзүлүшү менен водороддун кошулуу реакциясы). Циклопропан катализаторлор Ni , Pt , Pd катышуусунда водород атмосферасында пропанга айланат.



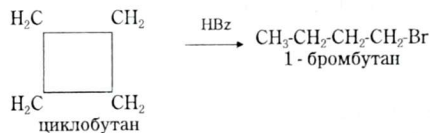
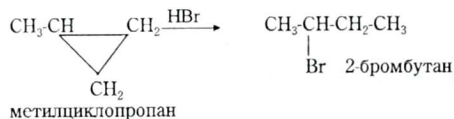
Алкилциклопропандардын гидрогенолизи катализаторлордун жаратылышына байланыштуу эки багытта жүрөт: 1. Платиналаштырылган көмүрдүн таасиринде водород атомуна бай $C-C$ байланышы



Ал эми циклобутандын бром менен кошулуу реакциясы жылытуу аркылуу жүрүп, бромду кошуп алат (100-120⁰С). Циклопентан жана жогорку циклоалкандар галоген менен орун алмашуу реакциясына гана катышат:



Гидрогалогендөө реакциясы. Галогеноводород кислоталары (HBr, HI) циклопропан менен комнаттык температурада шакекченин үзүлүшү менен иондук механизмде кошулуу реакциясына катышса, ал эми циклобутан менен бул реакция жылытуу аркылуу жүрөт:

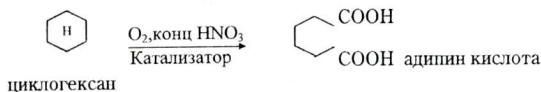


Циклопентан, циклогексан жана жогорку циклопарафиндик углеводороддор галогено водород кислоталарын кошуп алыпбайт.

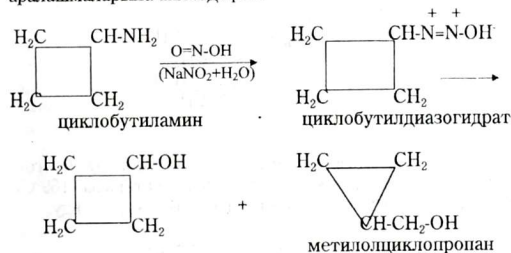
Окистенүү реакциясы. Циклоалкандардын окистенүү реакциясы шакекченин түзүлүшүнө жана окистендиргичтин мүнөзүнө жараша ар

түрдүү багытта жүрүшү мүмкүн. Перманганат калийдин эритмеси кадимки температурада циклопропанга жана циклобутанга эч кандай таасир этпейт (кычкыл же щелочтук чөйрөдө да).

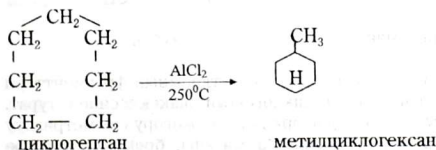
Ал эми активдүү окистендиргичтер, мисалы: коюлтулган азот кислотасы абадагы кислород жана катализаторлордун катышуусунда циклопарафиндерди молекуладагы углерод атомдорунун санына жараша эки негиздүү карбон кислоталарына айландырат.



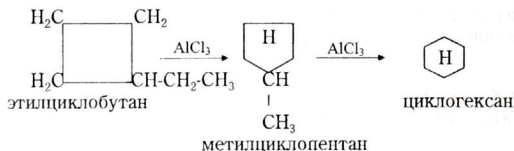
Циклдик кошулмалардагы циклдин таарышы же кеңейиши менен жүргөн реакциялар (Н.М. Кижнер, Н.Я. Демьянов). Циклдин тарышында шакекчедеги углерод атомдору каптал чынжырга өтүп кетсе, ал эми циклдин кеңейишинде болсо, тескерисинче, каптал чынжырдагы углерод атомдору циклге (шакекчеге) кошулат. Азоттуу кислота циклобутиламинди циклобутанолдун жана метилцикло-пропандын аралашмаларына айландырат:



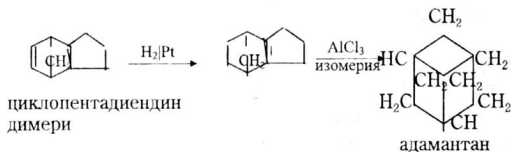
Циклогептан хлордуу алюминийдин таасиринде жылытууда изомеризацияланып, метил циклогексанга айланат:



Ал эми бул реакцияны муздакта жүргүзсө каптал чынжырдагы углерод атомдору циклге (шакекчеге) кошулат. Мисалы, этилциклобутанга хлордуу алюминийде муздак температурада таасир эткенде метилциклопентан андар ары циклогексанга айланат:



Өзүнүн көлөмдүү геометриялык түзүлүшү менен өзүнө тарткан циклдик углеводороддорго адамантан кирет. Адамантан (грекче «адамант» - алмаз - дегенди билдирет) нефтинин составында - 0,0004 процент болуп, 1933-жылы нефтиден бөлүнүп алынган. Ал эми 1941-жылы адамантан төмөнкүчө синтез жолу менен алынган:



Ушу сыяктуу жол менен эрүү температурасы жогору болгон циклдик углеводороддор (адамантандын эрүү температурасы 169°C) призма (187°C жана кубан 131°C) алына тургандыгы белгилүү болду.



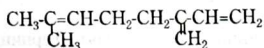
Түзүлүшү жагынан адамантан алмаз решеткасынын фрагменттери болуп «кресло» фирмасындагы үч циклогексан шакекчесинен турат. Адамантан алмаз сыяктуу чыңалуудан эркин жана жогору симметриялуу болуп, ар түрдүү химиялык реакцияларга мисалы: бромдоо, нитрлөө реакцияларына катышат, катаал шартта окистенүү реакциясына катышат.

11.1. Терпендер

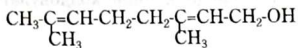
Алициклдик катардагы жалпы формуласы $(C_5H_8)_n$, $n = 0$ дөн 8 ге чейин болгон, чоң группадагы жаратылыш заттары терпендер деп аталат. Ал эми формуласы $C_{10}H_{16}$ болсо терпен, $C_{15}H_{24}$ - сесквитерпен (бир жарым терпен), $C_{20}H_{32}$ - дитерпен, $C_{30}H_{48}$ - үчтерпен, $C_{40}H_{64}$ - тетратерпендер деп аталат. Жогоруда аталган терпендердин молекулалары «изопрендик эреже» боюнча бири-бири менен байланышкан (табигый каучуктун түзүлүшү мисал болуп, политерпендер деп да аталат). Жаратылышта түзүлүшү боюнча терпендерге окшош болгон составында кыслоруду бар кошулмалар да кездешет. Мындай кошулмалар жалпысынан камфоралар деп аталат, скипидар же терпентин майы ийне жалбырактуу өсүмдүктөрдүн чайырларынын составынан алынат. Кайыңдын (*Pinussilvestris*) Америкада узун ийне жалбырактуу кайыңдан (*Pinus palustris*) Францияда примор кайыңынын составынан (*Pinus maritima*) алынат. Кээде, аз санда керектелүүчү скипидарды карагайдын, пихтанын жана кедр өсүмдүктөрүнүн составынан алынат. Ийне жалбырактуу өсүмдүктүн сөңгөгүнүн сырткы кабыгын кескен кезде ошол жерден түссүз суюктук бөлүнүп чыгып, ал чайырга айланат. Бул чайырды суу буусу менен буулантканда суюк түрдө скипидар алынат, ал эми буулантуудан калган катуу массаны канифол деп аташат да, кичинекей майда ширетүү иштеринде колдонулат. Составында скипидары бар чайырларды, кээде ар түрдүү эриткичтердин жардамы менен экстракциялоо жолу аркылуу (мисалы кайноо температурасы жогору болгон бензиндин жардамында) да бөлүп алышат. Скипидар $155-180^{\circ}C$ температура аралыгында буулантылат, салыштырма салмагы 0,85 дөн 0,870 ге чейин болот. Бул температурада буулантылып алынган скипидарлар негизинен терпендерден турат. Орус жана Америка скипидарлары оң пиненден, француздуку - сол пиненден турат. Скипидар чайырды, майларды, лактарды, каучукту эритүүдө колдонулат. Терпендер төмөнкү группаларга бөлүнөт:

1. Алифатикалык терпендер, 2. Моноциклдик терпендер, 3. Бициклдик терпендер, 4. Үч циклдик терпендер.

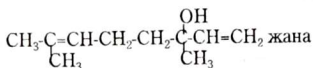
1. Алифатикалык терпендер. Алифатикалык терпендерге хмел майынын составындагы мирцен:



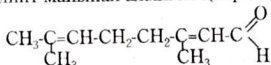
Роза гүлүнүн майынын составынан алынган спирт гераниол:



Ландыш жыттанган померанц, бергамот гүлдөрүнүн майынан алынган линалол,

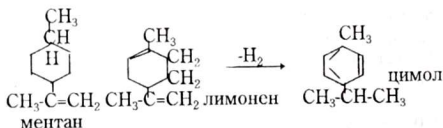


Эвкалипт майынан алынган цитраль альдегиди кирет:

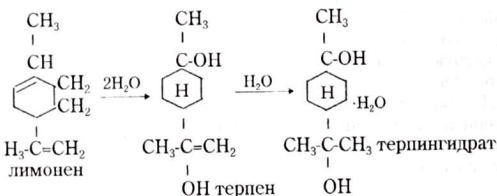


Бул алифатикалык терпендердин көпчүлүгү жагымдуу жытка ээ болгондуктан парфюмерия иштеринде кеңири колдонулат.

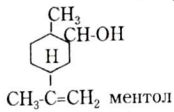
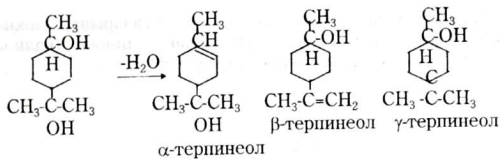
2. Моноциклдик терпендер. Моноциклдик терпендерди углеводород ментандын туундусу катарында кароого болот:



Дипентен же лимонен гидратацияланып (сууну кошуп алып) эки атомдуу спиртке терпинге жана терпин гидратка айланат.

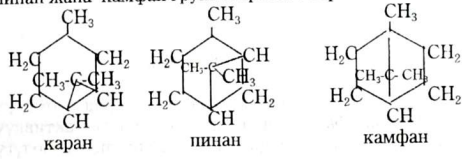


Терпин гидрат негизинен медицинада колдонулат. Терпинди же терпингидратты күкүрт же фосфор кислотасынын жардамында дегидратацияланып спирттердин аралашмасы - α , β , γ - терпинеолдор пайда болуп, алар парфюмерия иштеринде кеңири колдонулат (алар сирень жытына ээ):

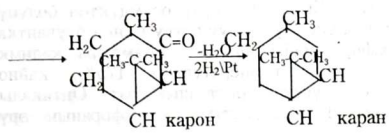


Жалпыс майынын составында жалпыс жыттанган медицинада колдонуучу ментол кездешет (эрүү температурасы 42⁰С).

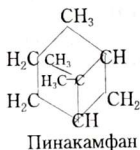
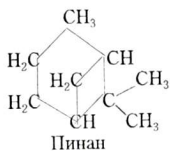
3. Бициклдик терпендер. Бициклдик терпендер үч группага: каран, пинан жана камфан группаларына бөлүнөт:



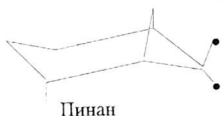
Каран группасы. Каран жаратылышта кездешпейт. Кайноо температурасы 169,5⁰С, салыштырма салмагы 0 (=084) жана сынуу көрсөткүчү $n_D^{20} = 1,45667$ болгон суюк зат. Каран терпен карвондон төмөнкү реакциянын негизинде алынат (А.М. Кижнер).
 А.М. Кижнер):



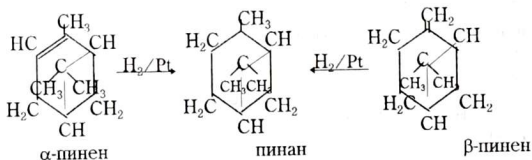
Пинан группасы. Пинан жаратылыш продукталарында эркин кездешпейт. С.С.Наметкиндин көрсөтүүсү боюнча пинан (кайноо температурасы 169°C) эки стереоизомерлердеп турат:



Бул эки стереоизомерлер мейкиндиктеги жайланышы төмөнкүчө:



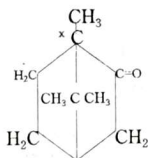
Молекулада көрсөтүлгөндөй үч ассиметриялуу углерод атомдору болсо да пинан жана пинакамфан үчүн экиден оптикалык активдүү изомерге ээ болот. Пинан скипидарлардын негизги составдык бөлүгү болуп эсептелген α -пиненден же β -пиненден гидрлөө жолу менен алынат:



Камфан группасы. Камфора. Камфан группасынын негизги өкүлдөрүнүн бири кадимки камфора же d-камфора Япон камфорасы деп да аталат.

d-камфора Японияда жана Кытайда өсүүчү өсүмдүктөн бөлүнүп алынат. Абдан майдаланган бул өсүмдүктү суу буусу менен бууланткан кезде камфора жана камфора майы алынат. d-Камфора кадимки температурада буулануучу эрүү температурасы 175°C , кайноо температурасы 209°C болгон түссүз кристалдык зат. Оптикалык антиподдордун аралашмасы d, l-рацематтык z-камфоранын эрүү

температурасы 178,6°C Камфора целлулоидди жана киношпенкаларды өндүрүүдө пластификатор катарында, жарылыгыч заттарды алууда, ошондой эле медицинада колдонулат, Камфора түзүлүшү боюнча бициклдик кетон:

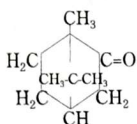


CH Камфора (Бредттин формуласы)

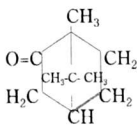
Камфоранын молекуласында эки ассиметриялык углерод атомдору болгондуктан оптикалык изомерияга ээ болушу керек эле, бирок, пегизинен үч камфора: оң d (+), сол l (-) камфора жана оптикалык жактан активдүү эмес d, l - камфорасы белгилүү. Мындай болушунун себеби 1,4-абалындагы, бир мүчөлүү көпүрө байланышы валенттик бурчтардын өзгөрүшүнө жана чоюлушуна мүмкүндүк бербейт, ошондуктан алты мүчөлүү шакекче «тепши» (ванна) конфигурациясына ээ болот.



Молекуланын ушундай конфигурацияга ээ болушу жалаң эки гана оптикалык изомердин болушун көрсөтөт:

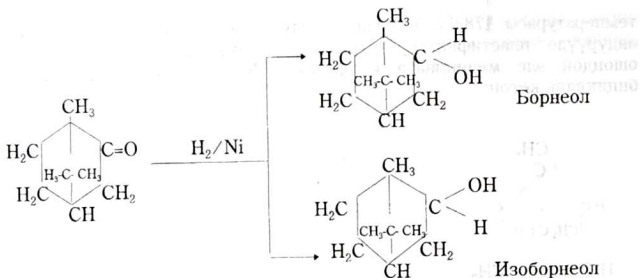


Оң камфора



Сол камфора

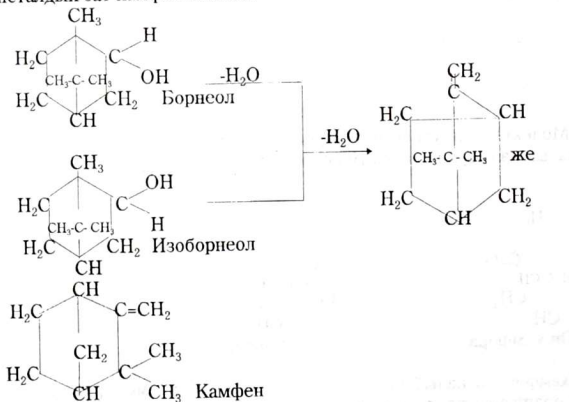
Камфораны калыбына келтирген кезде стереоизомерлүү экинчилик спирттердин аралашмасы борнеол жана изоборнеол алынат:



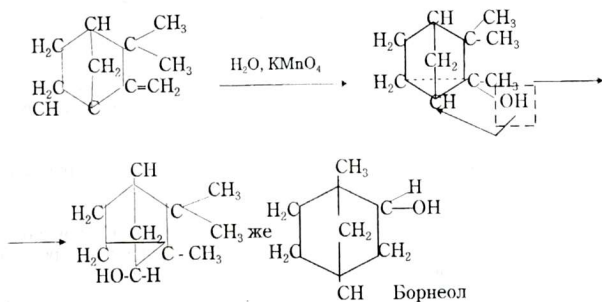
Борнеол жана изоборнеол ар бири экиден оптикалык активдүү изомерияга ээ болот. d-Борнеол Суматра аралдарында өсүүчү өсүмдүктөн *Dryobalanops camphora* алынуучу эрүү температурасы $203^{\circ}C$, кайноо температурасы $212^{\circ}C$ болгон кристаллдык зат.

l-Борнеол уксус эфири түрүндө Сибирде жана орусиянын Европа бөлүгүндө өсүүчү пихта дарагынын составынан алынат. Борнеол жана изоборнеол азот кислотасынын таасиринде окистенгенде же каталикалык дигидрленгенде камфорага айланат.

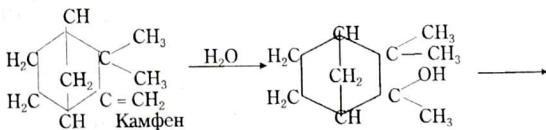
Камфен. Борнеолдон жана изоборнеолдон сууну чыгарып таштаганда молекулада терең изомерлешүү реакциясы жүрүп, эрүү температурасы $53,5-54^{\circ}C$, кайноо температурасы $160-161^{\circ}C$ болгон кристалдык зат камфен алынат.

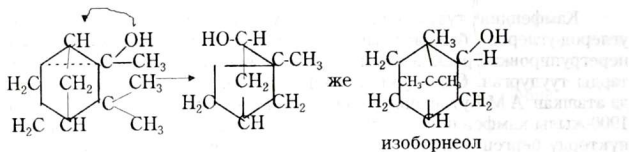


Камфендин түзүлүшүн жана химиялык касиеттерин изилдөөдө углерод-углерод байланышында атомдук кайра түзүлүү (атомдук перегруппировка) реакциялары жүрүп кеткендиктен көп кыйынчылыктарды туудурган. Ошондуктан камфенди «Органикалык хамелеон» деп да аташкан. А.М.Бутлеровдун талантуу окуучуларынын бири Е.Е. Вагнер 1900-жылы камфендин түзүлүшүн туура аныктап, ал жөнүндө көп түшүнүктөрдү берген. Мисалы, камфендин гидратация реакциясында (сууну кошуп алуу) борнеол жана изоборнеолдун аралашмасы алынган. Бул реакциянын схемасы төмөнкүчө болжолдонгон: Камфен гидратациясынын продуктасы үчүнчүлүк спирт экинчилик спиртке айланышы мүмкүн:

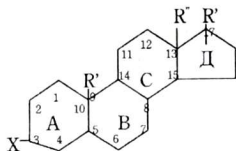


Бул реакциянын түзүлүшүн камфен кайра түзүлүшүнүн биринчи түрү (перегруппировка первого рода) же Вагнер - Меервейиндин кайра түзүлүш реакциясы деп аталат. Бирок, кийинки изилдөөлөр төмөнкүнү көрсөтөт. Жогоруда көрсөтүлгөн тек гана реакциянын башталышы, андан ары бир метил группасы гидроксил тобу - OH менен орун алмашып, андан кийин молекуланын биротоло кайра түзүлүшү келип чыгат. Кайра түзүлүштүн бул экинчи схемасы, камфен кайра түзүлүшүнүн экинчи түрү же Наметкиндин кайра түзүлүш реакциясы деп аталат.





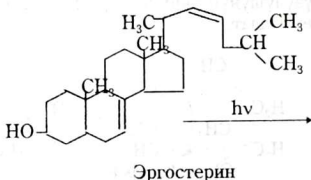
Стероиддер. Стероиддер жаныбарлар жана өсүмдүктөрдүн организмдеринин жашоосунда чоң мааниси бар терпендер менен генетикалык тыгыз байланышкан, эң кеңири таралган жаратылыш кошулмалары. Стероиддердин молекуласы толук же аз санда гидрленген циклопентанпергидро-фенантрендик углеводород скелетинен турат:

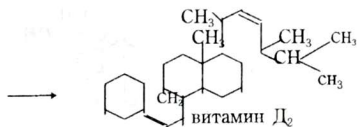


R' - углеводороддук алкилдер
 R', R'' - кээде жок болуп калуучу же окистенген формада кездешүүчү метил группасы
 X - гидроксил же кетон группасы

Стероиддерге төмөнкү группадагы кошулмалар кирет: 1) Стериндер; 2) Өт кислотасы; 3) жыныстык гормондор; 4) агликондор «жүрөктүн» глюкозиддери; 5) Сапониндердин стероиддик агликондору.

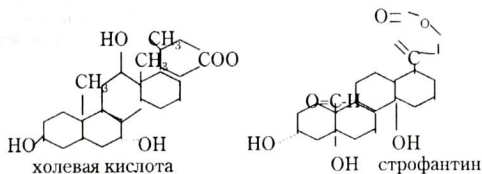
Стериндер. Бардык жаныбарлардын ткандарында, өзгөчө нерв ткандарында кездешүүчү хометерин (аны толук синтездеген Р.Вудворд) эң маанилүү стериндерден болуп саналат. Адамдын организмде жалшысынан 140 г хометерин болот. Түзүлүшү боюнча өсүмдүк стерини - эргостеринге жакын болот. Эргостерин D-группасындагы витаминдер менен тыгыз биогенетикалык байланышта экендиги айрыкча эргостеринди нурландырганда D_2 витаминге айланарын эксперимент түрүндө далилденген.





Рахит оорусу менен ооруганда организмдеги кальцийдин алмашуусунун бузулушун витамин Д₂ жөнгө салат (калыбына келтирет).

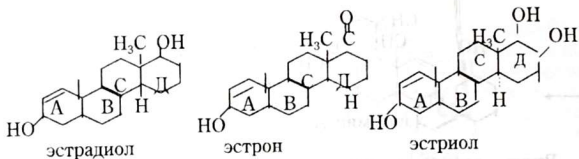
Өт кислоталары. Өт кислоталары организмде тамак заттарынын сиңирилиши үчүн керектүү кошулмалардан болуп саналат. Алар организмдеги майларды эрүүчү абалга келтирет да ичеги аркылуу сиңирилет. Мындан 100 жыл илгери бөлүп алынган холевая кислотасы молекуласынын составында 3,7,12 - абалдарында үч α- гидроксиддик, C₁₀ жана C₁₃ - абалында эки метил топтору бар, ал эми углерод атомунун 17 абалында карбон кислотасынын калдыгынан турган кошулма:



Өттө өт кислоталары амин кислоталары менен байланышкан. Көптөгөн өсүмдүктөрдүн организмде глюкозиддер түрүндө кездешүүчү агликондор түзүлүшү жагынан өт кислоталарына жакын келет, мисалы, жогоруда көрсөтүлгөн строфантиндин түзүлүшү. Строфантиндин молекуласында C₃, C₅, C₁₄-абалдарында үч гидроксил группалары, C₁₀ - абалында альдегид группасы ал эми C₁₇ - абалында болсо чексиз - лактондук шакекчеден турат.

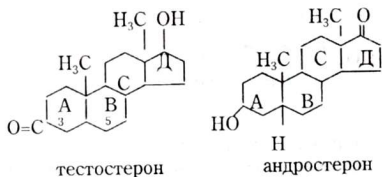
Жыныстык гормондор. Эркек жана аялды жыныстык темири иштеп чыккан жыныстык гормондор бүт организмге таасирин тийгизет. Жыныстык гормондордун таасиринде эркектер жана аялдар мүнөздүү обликке ээ болушат. Жыныстык гормондор канга кошулгандан кийин организмде өзгөрүүлөргө дуушар болуп, өзгөрүлгөн түрдө таштанды (сийдик) аркылуу чыгып кетет.

Аялдык жыныстык гормондор. Же эстрогендик заттар молекуласы жышар жыгтуу А шакекчеден турат. Эң негизги аялдын жыныстык гормондорго эстрадиол, эстрон жана эстриол кирет.



А шакекченин жыпар жыттуу мүнөзү андагы гидроксил группасынын болушу бардык аялдык жыныстык гормондорго кислоталык (фенолдук) касиетти берет. Аялдык жыныстык гармондордун экинчи өзгөчөлүгү алардын молекуласынын түзүлүшүндө жыпар жыттуу А шакекчесинен башка да C_{10} = углерод атомунда ангулярдык бир метил группасынын жок болушунда. Бул өзгөчөлүк жыныстык гормондордон, стериндердин жан өт кислоталарынан айырмаланат.

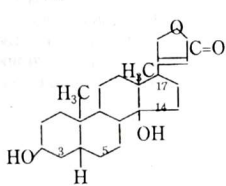
Эркектик жыныстык гормондор, же андрогендик заттар аялдын жыныстык гормондордон айырмаланып, молекуласында, жыпар жытуу шакекче жок. Бул группанын негизги гормондоруна тестостерон жана андростерон кирет:



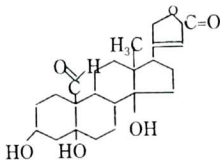
Эки гормон тең стериндер сыяктуу ангулярдык абалда эки метилдик группалары бар. Гормон тестостеронго мүнөздүү болуп, А шакекчеде 3-абалда кетон группасы жана 4-5 абалда кош байланыш бар. Ал эми андростерон тестостерондун А шакекчесинин гидрленген Д шакекчесинин окистенген формасы болуп саналат. Аялдардын эстрадиол жана эркектердин (тестостерон) негизги жыныстык гормондорун салыштырууда түзүлүшү жагынан окшош болушат. Негизги жыныстык гормондорду салыштырууда түзүлүшү жагынан окшош болушат. Негизги айырмачылыгы эстрадиолдун молекуласындагы C_{10} углерод атомунда ангулярдык метил группасы жок ошондой эле А шакекчеси жыпар жыттуу мүнөзгө ээ болуп, үч абалда гидроксил группасы бар болсо, ал эми тестостерондун молекуласында тескерисинче, C_{10} -углерод атомунда ангулярдык метил группасы бар, А шакекчесинде 4-5 абалда кош байланыш, үч абалдагы гидроксил группасынын ордунда карбонил группасы турат. Мына ушул аз гана

айырмачылык биологиялык таасир этүүсү жагынан эң чоң айырмалуулукту пайда кылат.

«Жүрөк» глюкозиттеринин агликандору. Составында глюкозиди болгон өсүмдүктөр, мисалы, (*Digitalis purpurea*, *Digitalis lanata*), строфант (*Strophantus komle*) жана башка эң аз сандагы дозасы жүрөк булчуңдарына күчтүү таасир эткендиктен жүрөктүн глюкозиддери деген атты алышкан. Бул жүрөк глюкозиддери эң уулуу заттардан болуп саналат. Байыркы убакта жана орто кылымда бул өсүмдүктөрдөн уу затын алуу үчүн, мисалы строфант өсүмдүгүнөн жаанын жебесине уу даярдаш үчүн, колдонулган. Бирок, 1875-жылдан баштап, бул заттын аз сандагы дозасы менен жүрөк оорусун дарылоого мүмкүн экендиги аныкталгандыктан, ошондон баштап жүрөк глюкозиддери врачтардын алмашылгыс дары-дармегине айланды. Жүрөк глюкозиддердин түзүлүшү абдан татаал. Жүрөк глюкозидин гидролиздегенде молекула бир нече жөнөкөй канттарга (глюкозага, дегитоксозага ж.б.) кидегенин деп аталган стереоиддик жаратылышка ээ болгон агликонго ажырайт. Ал эми кээ бир глюкозиддер гидролизденгенде канттардын жана гениндерден башка да уксус кислотасы ажыралып чыгат. Гениндердин түзүлүшү азыркы кезде жакшы изилденген, алардын молекуласы циклопентано-пергидрофенантрендик ядродон, жана каныкпаган лактондук шакекчеден турат:



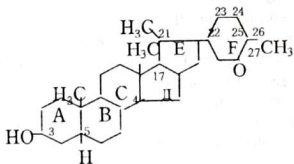
дигитоксигенин



строфантинин

Сапониндердин стероиддик агликандору сапониндер деп (латынча самын) сууда эригенде каллоиддик эритмени пайда кылуу менен бирге аралаштырууда көп сандагы көбүктөрдү бөлүп чыгарган, аз концентрациясы гемолизди пайда кылган (кызыл кан денечелерин бузган) өсүмдүк глюкозиддери аталат. Химиялык түзүлүшү боюнча кээде гениндер деп да аталган сапониндердин агликандору эки группанын кошулмаларына таандык: терпендик кошулмаларга жана стероиддерге. Биз бул жерде стероиддик түзүлүштөгү гениндерди гана карайбыз. Стероиддик түзүлүштөгү гениндери бар сапониндер негизинен жүрөк глюкозиддери болуп саналат. Мисалы: наперстянка өсүмдүгүнүн составындагы дигитонин жана тигонин Тигогенин-сапонин тигониндин генини.

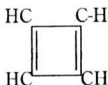
Тигониндин молекуласындагы циклопентанпергидрофенантрендик ядро дигитоксигенинен айырмаланып C_{14} - абалда гидроксил тобу болбойт. C_3 - абалда кант менен байланышка катышат. C_{17} - абалдагы сегиз углерод атомунан турган каптал чынжыр стериндер сыяктуу эле беш мүчөлүү (E) жана алты мүчөлүү (F) эки окистик шакекчесин пайда кылат.



тигогенин

12. ЖЫПАР ЖЫТТУУ КОШУЛМАЛАР

Жыпар жыттуу кошулмаларга молекуланын составы бензолдук ядродон турган карбошакекчелүү кошулмалар кирет. Кээде бул кошулмалар жөнөкөй (эмпирик) C_nH_n бирдей формулага ээ болушуна карата аннулендер деп да аталат. Бул кошулмалардын бардыгы шакекче түрүндөгү түзүлүшкө ээ болуп, каныкпаган касиетти көрсөтөт. Буга кирген углеводороддор реакцияга абдан жөндөмдүү келишип, касиеттери боюнча каныкпаган этилендик углеводороддорго окшоштугу менен өзгөчөлөнөт.



(4)-аннулен
(циклобутадие)



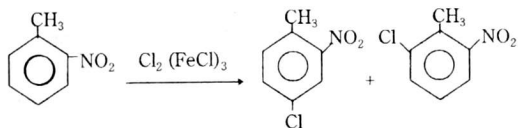
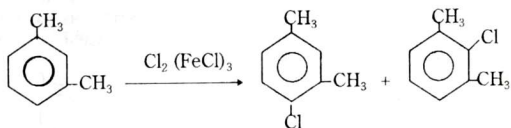
(6) -анулен
(бензол)



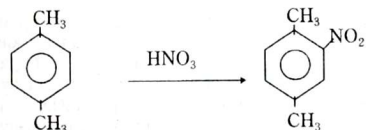
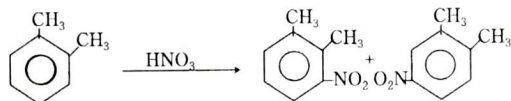
(8)- аннулен
(циклооктатетраен)

Жыпар жыттуу кошулмалар деген термин органикалык химия илиминин өнүгүшүнүн алгачкы этабында пайда болгон. Себеби, бензолдук катардагы углеводороддордун кээ бирлери жагымдуу жытка ээ болгон чайырдын жана балзамдардын составынан табылгандыктан жыпар жыттуу кошулмалар деп аталат. Бирок, жыпар жыттуу кошулмалардын көпчүлүгү жытсыз, же жагымдуу жытка ээ эмес. Ошондуктан, бул берилген ат туура эмес же кокусунан берилген десе да болот. Бензолдук шакекчедеги орун басарлардын багытталуусу макулдашылган жана макулдашылбаган абалда жүрүшү мүмкүн. Мисалы, аларга

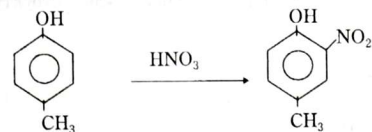
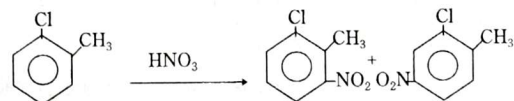
Макулдашылган багытталыш:



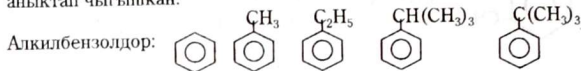
Бирдей багытталыш күчү менен макулдашылбаган багытталыш:



Ар түрдүү багытталыш күчү менен макулдашылбаган багытталыш:



Бензолдук ядродогу бардык алкилдер электрофильдик орун алмашуу реакциясынын ылдамдыгын көп эсеге жогорулатат. Бирок, Бекер жана Натан алкилдерди орто жана пара багыттоочулар катарында хлордоо жана бромдоо реакцияларынын төмөнкүдөй ылдамдыгын аныктап чыгыпкан.



Хлордоо	жана	0,29	100	94	51	32
бромдоо	реакция-		110	76	44	23
ларынын ылдамдыгы						

+ I-индукциялык эффект боюнча алкилдер бул ыраттуулукка карама каршы келет: $-(CH_3) > -CH(CH_3)_2 > -CH_2CH_3 > -CH_3$

Бензолдук шакекче менен байланышкан углерод атому канчалык көп болсо, анын +I-эффектик мааниси ошончолук көп болот.

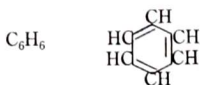
Алкил:	<chem>Cc1ccccc1</chem>	<chem>C(C)c1ccccc1</chem>	<chem>CCc1ccccc1</chem>	<chem>CC(C)c1ccccc1</chem>
бензолдор	$H_3C \rightarrow C \rightarrow C_6H_5$	$H_3C \rightarrow C \rightarrow C_6H_5$	$H_3C \rightarrow C \rightarrow C_6H_5$	$H_3C \rightarrow C \rightarrow C_6H_5$
Дипольдук				
каснети	0,7	0,65	0,58	0,37

C-C- байланышка караганда C-H-байланышта электрондордун жылышы (поляризацияланышы) жогору болорун жана канчалык алкилдик топтор көп болсо, алардын электрондорду берип да ошончолук көп болорун Натан - Бекердин эффектиси деген ат менен түшүндүрүлөт. Жыпар жыттуу кошулмалардын химиясы XIX кылымдын экинчи жарымында айрыкча синтездик боек заттардын өнүгүшү менен негиз салынган.

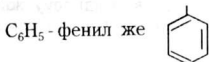
Жыпар жыттуу углеводороддор негизинен:

1. Бир ядролуу (шакекчелүү) углеводороддор,
2. Эки ядролуу, 3. Үч ядролуу жана
4. Көп ядролуу углеводороддор болуп бөлүнөт.

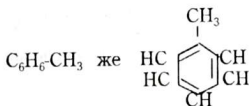
Номенклатурасы жана изомериясы. Жыпар жыттуу углеводороддордун жөнөкөй өкүлү бензол, анын эмпирдик жана структуралык формуласы төмөнкүчө:



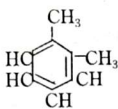
Бензолдун ачылыш тарыхына кайрылып көрсөк, 1825-жылы М.Фарадей тарабынан таш көмүр чайырынын составынан алынган. Ошол кезде Англияда чырак майларында колдонулган суюктуктун углерод жана водороддон турарын аныктаган. 1934-жылы Э. Митчерлих бензой кислотасын бууландуу аркылуу фарадейдики сыяктуу затты алганда, ага бензин деген ат берген, себеби бул заттын составы да фарадейдикидей эле C_6H_6 болгондуктан берилген. Ал эми 1845-жылы А.В. Гофман биринчи жолу таш көмүр чайырынын составынан бөлүп алат. Кийинчерээк Ю.Либих - бул алынган зат май сыяктуу суюктук болгондуктан бензол (Олеум - май) деп атоону сунуш кылат. Бензолдун радикалы «Фенил» деп аталат.



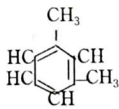
Бензолдун гомологдоруна толуол -



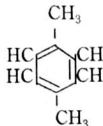
Ал эми толуолдун радикалы $CH_3-C_6H_4-$ толил, $C_6H_5-CH_2-$ бензил деп аталат. Толуол илимий номенклатура боюнча метил бензол деп аталат. Эгерде шакекчеде эки метил группасы болсо тарыхый номенклатура боюнча ксилол, ал эми илимий номенклатура боюнча диметил бензол деп аталат. Шакекчеде эки метил группасынын жайланышы боюнча орто, мета-пара ксилол, диметил бензолдор деп аталат.



о-ортоксилол
(1,2-диметилбензол)



м-метаксилол
(1,3-диметилбензол)

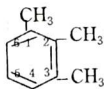


п-параксилол
(1,4-диметилбензол)

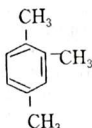
Жыпар жыттуу углеводороддордун радикалы (Фенил) - жалпысынан арил деп аталып, Ar - белгиси менен белгиленет.

Жогоруда көрсөтүлгөндөй бензолдук шакекчеде окшош эки орун басары бар бензолдун туундуларынын үч изомери болот. Ал эми орун басарлардын шакекчедеги абалын сандар аркылуу массасы жогоркусунан төмөн карай белгиленет. Мисалы:

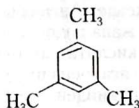
Үч метил бензолдун үч изомеринин ичинен мезитилен чоң мааниге ээ:



1,2,3-үч метил
бензол

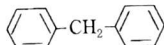


1,2,4-үч метил
бензол

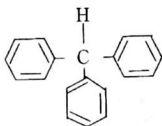


1,3,5-үч метилбензол
(мезитилен)

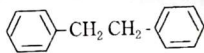
Таш көмүр чайырынын составында аз санда көп ядролуу жыпар жыттуу кошулмалар чектүү углеводороддор менен аралаш кошулмалар түрүндө кездешет. Мисалы:



Дифенилметан



Үч фенилметан

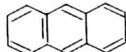


им-дифенилметан

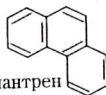
Бул кошулмалардын ичинен үч фенил метан көп сандаган синтездик заттарды алуудагы негизги баштапкы зат (сырьё) болуп саналат. Таш көмүр чайырынын составында бензолдон башка көп ядролуу (шакекчелүү) жыпар жыттуу углеводороддор кездешет. Аларга:



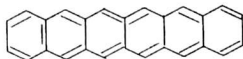
Нафталин



Антрацен



Фенантрен



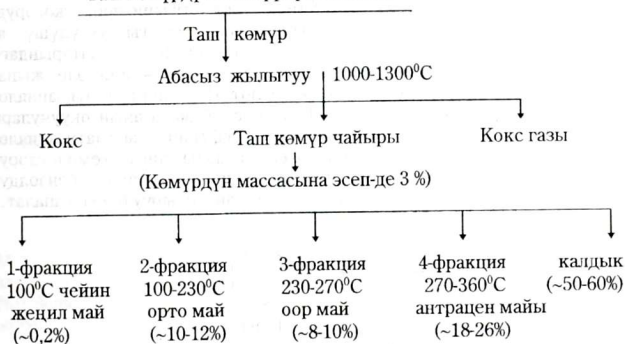
Жашыл - кара түстөгү гексацен

Полифенилдик жыпар жыттуу углеводороддордун, ичинен айрыкча үч фенилдер термикалык жана радиациялык туруктуулугунун натыйжасында, ошондой эле аз санда газ бөлүп чыгаруусу, каррозиялык инертүүлүккө ээ болгондуктан ядердик реакторлорду муздатууда жылуулук алып жүрүүчүлөр катарында колдонулат.

Алынуу жолдору. Жыпар жыттуу углеводороддорду алуунун негизги булактарынын бирине таш көмүр кирет. Аны абасыз жайда

кокстоочу печте 1000-1300⁰С да жылытканда углеводороддордун аралашмасынан турган кокс газы жана таш көмүр чайыры алынат. Таш көмүр чайыры кокус газы андан ары коксохимиялык заводдордо иштетилет. Составы 100 дөн артык ар түрдүү заттардан турган таш көмүр чайыры фракциялык буулантуу менен бөлүнүп алынат. Кычкыл касиетке ээ болгон жыпар жыттуу углеводороддорду, мисалы, фенолду жана крезолду бөлүп алуу үчүн, алынган фракцияны щелоч менен иштетишет. Андан кийин суюлтулган күкүрт кислотасын таасир этишет. Анда негиздик касиетке ээ болгон пиридин, хиолин жана анын туундулары бөлүнүп алынат. Практикалык жактан баалуулугу боюнча биринчи жана экинчи фракциялар чоң мааниге ээ.

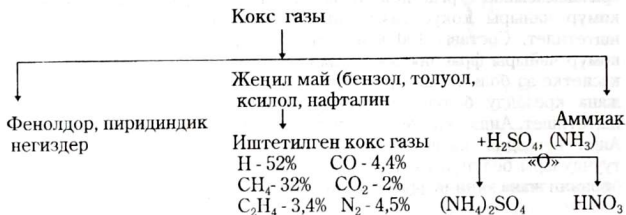
Таш көмүрдү иштетүүнүн схемасы



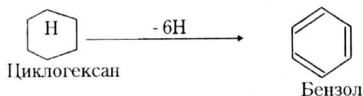
Жеңил май фракциясынан буулантуу аркылуу бензол, толуол, ксилол, пиридин алынат. Ортолук май фракциясын буулантууда жана кристаллизация жолу менен нафталин, фенол, хиолин алынат. Оор май фракциясынын составында нафталин, фенол, крезол-хиолинден башка да дифенил, аценафтен, флюорен ж.б. алынат. Антрацен майынын составында оор май фракциясындагы заттардан башка да антрацен, фенантрен ж.б. жыпар жыттуу углеводороддор кирет. Антрацен майынын калдыгы темир жол шпалдарын майлоого колдонулат.

1000 кг таш көмүр чайырынан орточо алганда: 16 кг бензол, 2,5 толуол, 0,3 кг ксилолдор фенол менен крезолдор 20 кг, 20-60 кг нафталин, 5-20 кг антрацен, 500-600 кг. кургак калдык алынат. Ал эми кокс газынан эң баалуу продуктылар аммиак, окистендирүүдөн азот кислотасы ага күкүрт кислотасын таасир этүү менен керектүү жер семирткич аммоний сульфаты алынат.

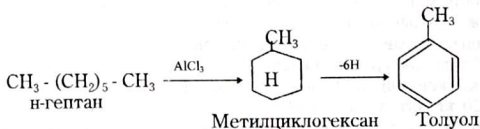
Кокс газын иштетүүнүн схемасы



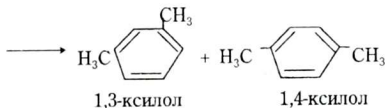
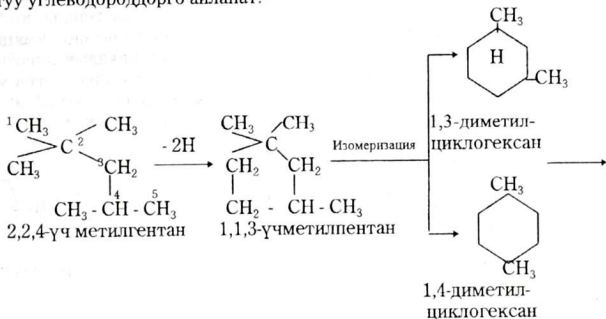
Синтездик жолдор. 1. Нефтини ароматизациялоо жогоруда көрсөтүлгөндөй нефтинин составында көп сандагы түзүлүшү ар түрдүүчө болгон шакекчеленген циклогексан катарындагы углеводороддор кездешет. Бул углеводороддорду жеңил эле жыпар жыттуу углеводороддорго айландырса болот. Нефтини ароматизациялоо проблемасы орус окумуштуусу Н.Д. Зелинский жана анын окуучулары тарабынан ийгиликтүү чечилиген. Нефтини ароматизациялоо процессинин мааниси - бул циклогексан жана анын гомологдорун каталитикалык термикalik дегидрлөөнүн негизинде бензолдук катардагы жыпар жыттуу углеводороддорго айландыруу болуп саналат.



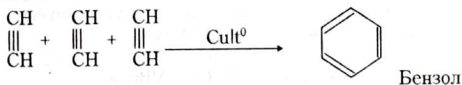
2. Чектүү углеводороддорду ароматизациялоо (дегидроциклизация) окумуштуулар Б.А. Молдавский 500°C да каталитизатор катарында хром окси, (А. А. Казанский жана Ф. Плате) каталитизатор платинанын жардамында 300°C да алкан \rightarrow циклоалканга \rightarrow жыпар жыттуу углеводороддорго айланарын иштеп чыгышкан.



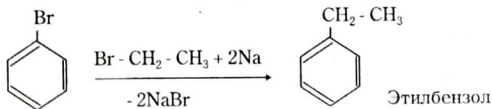
Бутақтуу түзүлүшкө ээ болгон эң узун беш углерод атомунан турган чынжыр циклопентандык шакекченин кеңейиши аркылуу жыпар жыттуу углеводороддорго айланат.



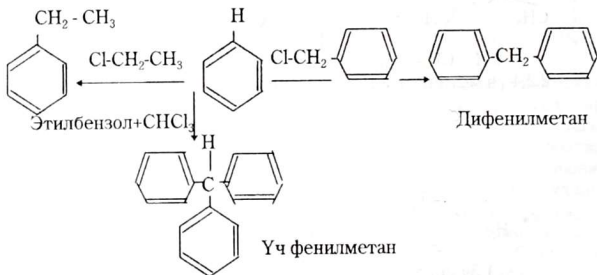
3. Ацетилендик углеводороддорду ароматизациялоо. 1876-жылы М. Бертелло ацетиленди кызытылган жез түтүгү аркылуу өткөргөн кезде аз санда бензол пайда болгондугун көрсөткөн эле. 1927-жылы Н.Д.Зелинский бул реакцияга кайрылып, бензолдун чыгуу пайызын жогорулаткан.



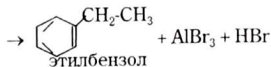
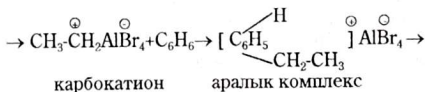
4. Бензолдун гомологдорун синтездөө. Синтез жолу менен бензолдун гомологдору биринчи жолу 1863-жылы Р.Фитиг тарабынан алынган. Мисалы: бромбензолго бром этиленди натрий металлынын жардамы менен таасир эткенде этил бензол алынган.



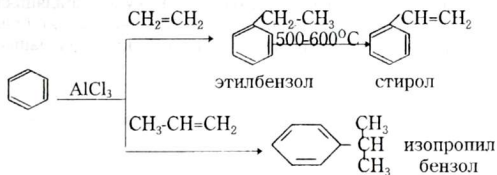
5. Алюминий хлориди менен реакция (Ш. Фридель, Дж. Крафте (1877 ж.). 1877-жылы Ш.Фридель жана Дж. Крафте натрий металлынын ордуна алюминий хлоридин алганда реакция абдан ылдам өткөндүгүн аныкташкан. Алюминий хлориди алифатикалык галогендик кошулмалардын жыпар жыттуу углеводороддор менен конденсация реакциясын тездетерин аныкташты. Миңдеген ар түрдүү органикалык кошулмалар ушул реакциянын жардамында алынган. Бензолдун хлордуу этил менен, хлордуу бензил же хлороформ менен аракеттениши: этилбензолдун, дифенилметандын жана үч фенилметандын пайда болушуна алып келет:



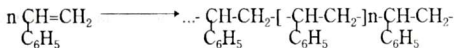
1878-жылы Г. Г. Густавсон бромдуу алюминийди биринчи болуп колдонуу менен, алюминий бромиди жыпар жыттуу углеводороддор менен аралык затты пайда кыларын, бул зат галогеноалкандар менен абдан жеңил реакцияга кирерин көрсөткөн. Реакциянын жүрүшүнүн механизми коваленттик байланыштан иондук байланышка чейин өзгөрүү менен болгон электрофильдик орун алмашуу механизми жыпар жыттуу углеводороддордун карбокатионунун чабуул коюшу жана продуктынын пайда болушу менен аяктайт: Мисалы;



Ошондой эле, алюминий хлориди алкендердин катышуусундагы реакцияларды да катализдештирет. Мисалы, бензол алюминий хлоридинин катышуусунда этилен, пропилен менен реакцияга кирип, этил жана пропилбензолду пайда кылат. Этил бензол каталитикалык дегидрлөө реакциясынын натыйжасында винил бензолго же стиролго жогорку молекулалуу кошулмаларды алуудагы мономерге айланат.

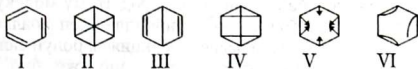


Өнөр жайда изопропил бензол (кумол) фенолду жана ацетонду, ошондой эле α -метил стиролду алууда колдонулат. Стирол радикалдуу, аниондук жана катиондук полимерлешүү реакцияларына катышып, техникада механикалык жактан бышыктыгы, тунуктугу боюнча баалуу болгон полимер, полистирол алынат.



Физикалык касиеттери. Бензолдук углеводороддордун көпчүлүгү суюк заттар, ошондой эле каттуу абалда да болот. Бензолдун кайноо температурасы $80,1^\circ\text{C}$, толуолдуку 110°C , этилбензолдуку 136°C . Жыпар жыттуу углеводороддордун изомеринин кайноо температуралары түзүлүштөрүнө карата ар түрдүүчө болот. Бензолдук углеводороддор мүнөздүү жытка ээ болушуп, сууда эрибейт, бирок спиртте жана эфирде жакшы ээрийт. Бензолдук углеводороддор башка заттар үчүн жакшы эриткичтерден боло алат. Ал эми салыштырма салмагы (тыгыздыгы) боюнча суудан жеңил келет. Отко абдан коркунучтуу. Составындагы углерод атомунун мааниси жогору болгондугуна байланыштуу ыштуу жалын менен күйөт.

Жыпар жыттуу углеводороддордун түзүлүшү. Бензолдун жана башка жыпар жыттуу углеводороддордун түзүлүшүн үйрөнүү органикалык химияда борбордук проблемалардан болгон. Бензолдун ачылышынан баштап көптөгөн окумуштуулар анын түзүлүшүнө кызыгышып, төмөнкүдөй формулаларды сунуш кылышкан: Аларга:



Кекуленин формуласы (I), Клаустун диаганалдык формуласы (II), Дьюардын хиноиддик (III), Ладенбургдун призматикалык (IV), Армстронг-Байердин борборго умтулуучу (V) жана Тиленин конюгациялык (VI) формулалары кирет. Жогоруда көрсөтүлгөн бардык алты формулалардын өздөрүнчө жетишпеген жактары бар. Кекуленин формуласында углерод атомдорунун аралыктары шакекчеде бирдей эмес. Бул кемчилдикти жоюу максатында Кекуле апиляциялык теориясын сунуш кылган. Бул теорияда кош байланышка ээ болгон углерод атому жөнөкөй байланышка, жөнөкөй кош байланышка айланарын көрсөтөт:



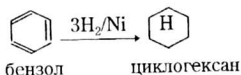
Ал эми Клаустун диаганалдык формуласы шакекчедеги 2,5-орун басарлары бар изомерлерди көрсөтүүгө мүмкүн эмес. Мына ушундай кемчиликтер башка формулаларда да кездешет. Ошондой болсо да алты формуланын ичинен Кекуленин формуласы кабыл алынып, бензолдун түзүлүшү үчүн Кекуленин төмөнкүдөй жобосу сунуш кылынат:

1. Бензол шакекче түзүлүшкө ээ.
2. Бензолдук шакекче абдан бышык.

3. Шакекчеде кезектешип жайланышкан үч кош жана үч жөнөкөй байланыш бар.

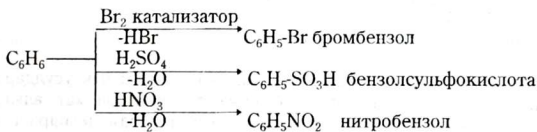
4. Шакекчедеги бардык водороддордун алты атому бирдей касиетке ээ болушат.

Жобонун биринчи пунктундагы бензол шакекче формасына ээ экендигин жеңил эле далилдесе болот. Мисалы, бензолду катализатор никелдин катышуусунда гидрлегенде жеңил эле циклогексанга айланат.

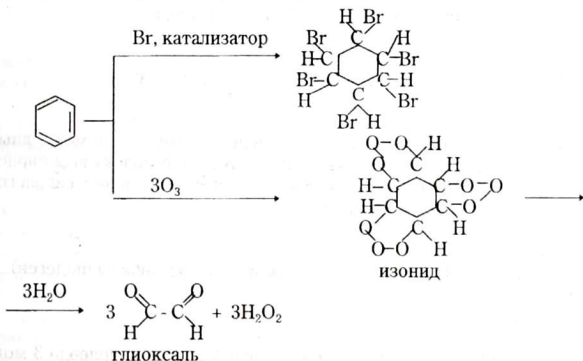


Ал эми бензолдук шакекче түзүлүшүнө ээ экендигин көп баскычтуу узакка созулган синтездик жол аркылуу А. Байер менен Р. Вильштеттер далилдешкен. Бензолдук шакекчедеги алты водород атомунун бирдей касиетке ээ экендигине, бензолдун молекуласында бирөө алмашкан эки изомердин алынышына эч качан мүмкүн эместиги далил болот. Бензолдун молекуласында алты СН группасы бирдей болуп, ар бир углерод атому кошуна эки углерод жана водород атомдору менен α, δ - байланышы аркылуу байланышат. Углерод атому молекулада экинчи валенттүүлүк абалында болот (sp^2 - гибриддешкен абалында). Бензол үчүн мүнөздүү реакция - орун алмашуу реакциясы болуп саналат. Башкача айтканда, бензолдун молекуласындагы бир, же бир нече

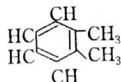
водород атомдору түрдүү атом, же атомдор группасы менен орун алмашылат. Мисалы: галогендер, сульфо-, нитро- группалары менен



Бензол чексиз каныкпаган углеводороддорго мүнөздүү болгон реакцияларды бербейт, мисалы, перманганат калийдин суудагы эритмеси, ошондой эле хром аралашмасына инерттүү боюнча кала берет. Ошондой болсо да бензол бир жагынан чексиз углеводороддорго мүнөздүү болуп реакцияларга катышкан жактары кездешет. Аларга: а/ бензол 3 моль водородду кошуп алып, циклогексанга айланат; б/ катализаторлордун катышуусунда жарыктын таасиринде бром менен реакцияга кирип, гексабромциклогександы пайда кылат; в/ кыйынчылык менен болсо да, озон менен реакцияга кирип, озонидди пайда кылуу менен ал глиоксальга ажырайт.



Ал эми бензолдун молекуласындагы үч кош, үч жөнөкөй байланыш менен кезектешип жайланышы жөпүндөгү жобо болсо негизинен туура эмес болгон. Эгерде андай болгондо бензолдун алмашкап изомерлеринин, орто же метаизмерлеринин экиден изомерлери болгон болор эле. Бирок андай болушу мүмкүн эмес:

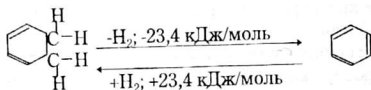


орто-ксилол

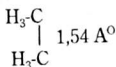
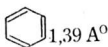
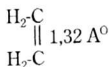


орто-ксилол

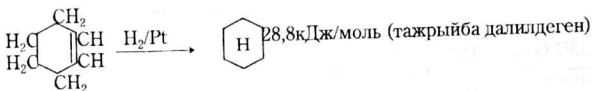
Азыркы кезде физикалык жана квантомеханикалык усулдардын жардамында бензолдун түзүлүшү боюнча толук маалымат алынды. Термохимиянын көрсөткөнү боюнча циклогексадиенди дегидрленгенде энергия бөлүнүп чыкса, ал эми бензолду циклогексадиенге гидрленгенде ошончо энергия топтолгон.



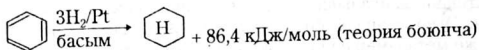
Демек, бензол термодинамикалык жактан туруктуу система болуп саналат, бензолдун пайда болушу экзотермикалык, бузулушу эндотермикалык реакцияга кирет. Бензолдун молекуласындагы атомдор аралыгын рентгеноструктуралык анализдөө жолу менен өлчөгөндө С-С атомдорунун аралыктары бирдей $1,39 \text{ \AA}$ болуп чыккан.

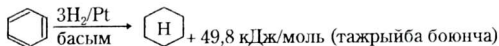


Бензолдун дишолдук моменти нөлгө барабар. Демек, анын молекуласы полярдуу эмес, электрондук булутчалар молекулада бирдей бөлүштүрүлгөн. 1 моль циклогексенди циклогексанга чейин гидрленген кезде 28,8 ккал жылуулук бөлүнүп чыккан.



Теория боюнча үч кош байланышы бар бензолду гидрлөөдө 3 моль водород жана $28,8 \cdot 3 = 86,4$ ккал/моль энергия бөлүнүп чыгышы мүмкүн.





Бирок, тажрыйба жүзүндө 49,8 ккал/моль энергия бөлүнүп чыккан. Теориялык эсепке караганда 36,6 ккал/моль (86,4-49,8) энергия жетпей калган. Бул энергия резонанс энергиясы деп аталат. Демек, ушулардын негизинде бензолдун түзүлүшү боюнча буга төмөнкүлөрдү айтууга болот: Бензолдун молекуласында эч кандай кезектешип жайланышкан үч кош, үч жөнөкөй байланыш жок. Углероддун ар бир атомунун үч гибридик электрондук булутчалары (2s жана 2p орбиталарынан) шакекче мейкиндигинде углероддун жакын жайгашкан атомдору менен δ-байланышын жана водороддун атому менен бир δ- байланышын пайда кылат, бул үч байланыштын аралык бурчтары 120° ка барабар болот. Гибридизацияга катышпаган көлөмдүү симметриялык сегиздик формасындагы π-электрондорунун булуттары δ-байланышынын мейкиндигине перпендикулярдуу болуп жайланышкан.

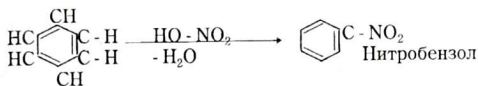
Бензолдун молекуласындагы электрон, булутчаларынын тыгыздыктарынын бирдей бөлүштүрүлүшүн көрсөтүү үчүн анын структуралык формуласын кээде ичинде тегерекчеси бар алты бурчтук түрүндө сүрөттөп көрсөтсө да болот.



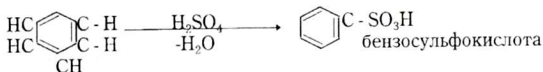
Жыпар жыттуу углеводороддордун түзүлүшүн аныктоодо немец окумуштуусу Э. Хюккель биринчи жолу кванттык эсептөө методдорун - молекулярдык орбиталдар жана валенттик схема (MO, BC) методдорун колдонуу менен кеңири түшүнүк берди. Кошулма жыпар жыттуу углеводороддорго таандык же таандык эмес экендигин аныктоочу эрежени сунуш кылды.

Э. Хюккелдин эрежеси төмөнкүчө: термодинамикалык жактап туруктуу болгон жалпак түзүлүштөгү тутумдашкан (сопряженный) жабык системасында $(4n+2)$ π-электрондору болгон карбоциклдүү кошулмалар жыпар жыттуу кошулмалар боло алышат. n-бүтүн сандар бензолдун молекуласында 6π электрондор болуп, араматтык секстет деп аталат. Сүрөттө көрсөтүлгөндөй алты 6π-электрондордун булутчалары (молекулалык орбиталдары - MO) молекуланын тегиздигинен сырткары болуп, тегиздикти асты-үстүнөн каптап турат. 1963 жылы Ван Тамелен бензолдун фотохимиялык айлануусунан Дьюар бензолу бөлүнүп алынган эле. Цис-1,2-дигидрофтал ангидридин (1) эфир эритмесинде нурландырганда бицикло - (2,2,0) - 5 гексен - 2,3-дикарбон кислотасынын ангидридин (2) берген, андан ары бензин эритмесинде төмөндөтүлгөн басымда, 45°C да 20 мин ичинде тетраацетат коргошундун катышуусунда окистендиргенде жана декарбоксилдегенде 25 пайыз дьюар бензолу алынган. Эгерде, андан ары 30 мин чейин температураны 90°C га жогорулатканда дьюар бензолу толугу менен бензолго айланат.

3. Бензолдук ядродогу водород атому азот кислотасынын калдыгы NO_2 - нитрогруппа менен орун алмашса нитрокошулмалар алынат да бул реакция нитрлөө реакциясы деп аталат.



4. Бензолдук ядродо водород атому күкүрт кислотасынын калдыгы SO_3H - сульфогруппа менен орун алмашса, сульфокошулмалар алынат да бул реакция сульфирлөө реакциясы деп аталат:



Бензолдук шакекчедеги орун алмашуу эрежеси. Бул реакция практикалык мааниге ээ болгондуктан, акыркы жүз жылдын ичинде көптөгөн химиктердин көңүлүн буруп келген жана буруп келе жатат. Башталышында реакцияга карата кандайдыр закон ченемдүүлүктү табышса, кийинки кездерде электрондук түшүнүктөрдүн негизинде теориялык жактан, алынган изомерлердин сандык катышы жана реакциянын ылдамдыгы төмөнкү факторлорго көз каранды болот:

1. Бензолдук шакекчедеги орун басарларга карата экинчи орун басардын шакекчеге жайгашышы;

2. Таасир этүүчү реагенттерди жаратылышы боюнча эки группага бөлүү шарттуу:

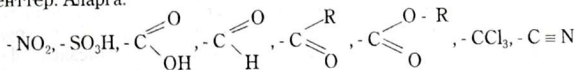
- а) электрофильдик ;
- б) нуклеофильдик.

3. Реакциянын шарттары: температура, чөйрө, катализаторлордун таасири ж.б. бензолдук шакекчедеги орун алмашуунун эрежеси электрондук түшүнүк пайда болгонго чейин эле Голлеман тарабынан иштелип чыккан. Эреже төмөнкүчө:

1. Орун басарлар химиялык жаратылышы боюнча же нуклеофильдик реагенттер.

а) биринчи группанын орун басарлары же нуклеофильдик реагенттер. Аларга: R, (R = H, CH_3 , C_2H_5), X, (X = F, Cl, Br, I), $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NR}_2$, $-\text{OH}$

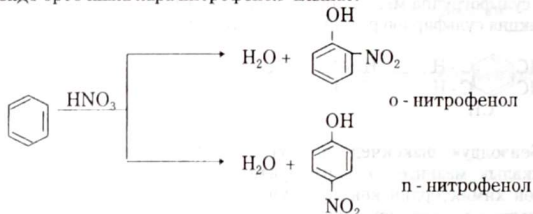
б) экинчи группанын орун басарлары же электрофильдик реагенттер. Аларга:



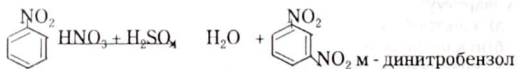
2. Эгерде бензолдук шакекчеде биринчи группанын орун басары турган болсо экинчи группанын орун басарын орто же пара абалына багыттайт.

3. Бензолдук шакекчеде экинчи группанын орун басары турган болсо өзүн өзү мета абалына багыттайт.

Биринчи группанын орун басарлары көбүнчө экинчи группанын орун басарынын шакекчеге киришин тездетет. Мисалы, бензолду нитрлөө үчүн аны коюлтулган азот жана күкүрт кислотасынын аралашмасы менен жылытуу керек, ал эми фенолду нитрлөө үчүн суюлтулган азот кислотасын комнаттык температурада эле таасир эткенде орто жана пара нитрофенол алынат.



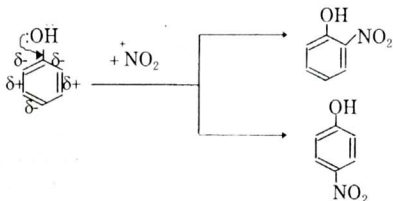
Ал эми экинчи группанын орун басарлары реакциянын ылдамдыгын басаңдатат. Айрыкча, экинчи группанын орун басарлары бирин- бири орто жана пара абалына багытталуусуна тоскоолдук кылып, негизинен мета- абалына багытталат. Мисалы, нитробензолду нитрлегенде мета- динитробензол алынат:



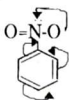
Орун басарлардын багыттоочу электрондук механизмдери. Азыркы кезде орун басарлардын багыттоочу аракеттери алмашуучу группалардын жана бензолдук шакекченин электрондорунун аракети аркылуу түшүндүрүлөт. Эреженин маанисин түшүнүүдө А.М.Бутлеровдун химиялык түзүлүш теориясынын жоболорундагы заттардын касиеттери молекуладагы атомдордун өз ара таасирине жараша болот деген жобону эске алуу менен индукциялык, сопряжениялык жана мезомердик эффектердин күчү багыттоочу электрондук механизмдердин негизги күчү болот. Биринчи группанын орун басарларынын көпчүлүгү эркин (артыкча) электрондорду алып жүрүшкөндүктөн электронодонорлор деп аталат. Бул группалар шакекчени көздөй п-электрондорун беришет. Мисалы, фенолду нитрлөөнүн механизми, нитрофенолду пайда болушу төмөнкүчө болот:



Гидроксил-ОН экинчи группанын орун басарларына, нуклеофильдик, же электронодонордук группага кирет. Кислород атомундагы ашыкча жуп электрондор бензол шакекчесин көздөй жылышкан абалда болот (J-эффект + м-эфф). Ал эми индукциялык эффектин багыты боюнча - ОН группасы өзүнө электрондорду шакекчеден тарта баштайт. Бул жерде эки күчтүн: Мезомердик жана индукциялык эффектердин күчтөрүнүн багыттары карама-каршы абалда болуп калды. Андан башка да шакекчеде бр-электрондордун ашыкча электрондор менен болгон өз ара аракетин (тутумдаштык эффект, С-эфф) менен катар шакекченин өзү, же фенил радикалы - C_6H_5 - эң күчтүү электроно-акцептор болгондуктан ал электрондук булутчаларды орун басарлардан шакекчени көздөй тартат. Натыйжада, үч күчтүн индукциялык, мезомердик жана тутумдаштык күчтөрдүн экөөнүн багыты дал келип, үчүнчүсү карама-каршы (индукциялык - эффект) болот. Электрондук булутчалардын тыгыздыгы фенолдун молекуласында орто жана пара абалында көбүрөөк болот.

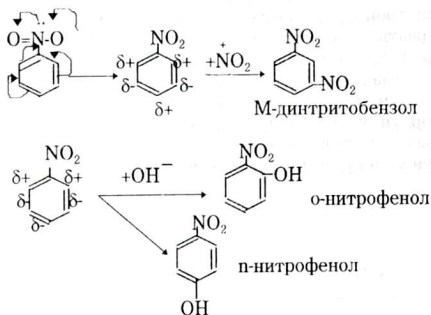


Демек, экинчи группанын орун басары электрофиль нитро группасы NO_2 - шакекчеге орто же пара абалына багытталат. Эгерде бензолдук шакекчеде экинчи группанын группанын орун басары бар болсо, реакциянын жүрүшү тескерисинче болушу мүмкүн. Мисалы, нитробензолдун молекуласына экинчи нитро группанын NO_2 же гидроксил - ОН группасы багытталса, анын механизми мындайча болот. $O=N-O$



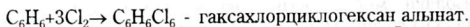
Мында, фенолдун молекуласына караганда электрондук булутчалардын жылышуу багыттары карама- каршы болот.

Нитро группасы $-NO_2$ экинчи группанын орун басары электрофильдик реагент болгондуктан үч күчтүн : индукциялык жана мезомердик күчтөрдүн багыттары дал келип, тутумдашкан күчтүн багыттары гана карама-каршы абалда болушу мүмкүн. Электрондук булутчалар нитро группасын NO_2 көздөй жылышкан абалда болгондуктан бензолдук шакекчедеги электрондук булутчалардын тыгыздыгы мета-абалында көбүрөөк болуп, ал эми орто жана пара абалдарында аз болот: ошондуктан, экинчи нитро группасы $-NO_2$ мета абалына багытталат:

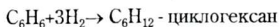


II. Кошулуу реакциясы. Бензолдук углеводороддор кошулуу реакциясына кыйындык менен катышышат. Бирок, өзгөчө шарттарда катализаторлордун катышуусунда бензолдук углеводороддор кошулуу реакциясына катышат.

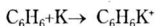
1. Галогендерди кошуп алуу реакциясы. Галогендерди кошуп алуу реакциясы ультра кызгылт нурлануунун таасиринде жүрөт. Белгилүү шарттарда бензол галогендин алты атомун өзүнө кошуп алат. Мисалы, хлор менен болгон реакциясында:



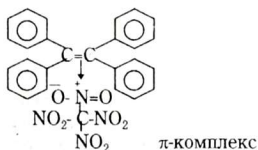
2. Водородду кошуп алуу реакциясы никелдин катышуусунда бензолдун молекуласы водородду кошуп алып, циклогексанга айланат.



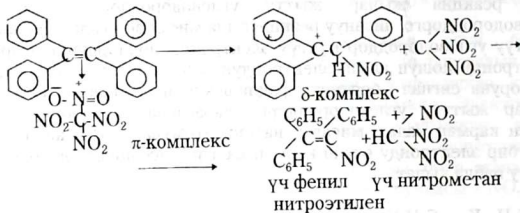
Бул реакция жыпар жытту углеводороддордун карбоксилдик углеводороддорго айлануу реакциясына мисал боло алат. Бардык жыпар жытту углеводороддор күчтүү электронодонорлордун таасиринде бир электронду кошуп алып, электрондук пара магниттик резонанс (ЭПР) приборуна сигнал берүүчү радикал-анионго айланат. Бензол башка жыпар жытту углеводороддорго караганда электронду кыйындык менен кармап калат, мисалы, натрий атомунан эмес, калий атомунан гана бир электронду өзүнө кармап калып, диссоциацияланбаган иондук жупту пайда кылат:



π-Комплекстер. Жыпар жытту углеводороддор нитрокошулмалар, алифатикалык үч нитрометан, 1,3,5-үч нитробензол менен болгон реакцияларда электронодонор (электронду берүүчүлөр) болушат (ЭД). Ал эми электрондорду кабыл алуучулар электроноакцепторлор (ЭА) электронодонорлор (ЭД) менен түстүү молекулярдык комплексти пайда кылат. Бул донордон акцепторго электрондун көчүшү аркылуу коваленттик эмес кошулмалардын пайда болушун π-комплекстер деп аталат. Тетрафенил этилендин молекуласында төрт бензолдук шакекче этилендик байланыш менен аракеттенүүсүндө активдүү электронодонор болуп, тетранитрометан менен аракеттенүүсүндө ультра кызгылт нурунун максимум жутулуу тилкеси $\lambda = 470$ нм диполдук моменти $\mu = 5.0 \pm 5$ D (В.А. Городыевский) болгон комплексти пайда кылат.



Молекуланын тегиздиктеги аралыгы $3,2-3,4 \text{ \AA}$ болуп мындай комплекстердин байланыш энергиясы $17-34$ кДж/моль го барабар болот. π-комплекстер донор (ЭД) жана акцептордун (ЭА) ортосунда коваленттик байланышты пайда кылуу менен андан ары σ-комплекске жана үродуктыга айланат. Мисалы, үч фенил этилен тетранитрометан менен реакцияга кирип, π-комплексти, δ-комплексти, акырында продукт нитрофенил этиленге айланат:

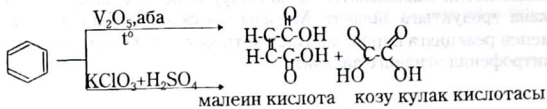


π -комплексстер бензолдук катардагы углеводороддордун нуклеофилдик жана электрофилдик орун алмашуу реакциясы кезиндеги аралык продуктылары болот.

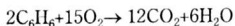
III. Жыпар жыттуу углеводороддордун окистенүү реакциясы. Бензол парафиндик углеводороддорго караганда окистенүү реакциясына абдан турактуулугу менен айырмаланат. Бензолдун гомологдоруна күчтүү окистендиргич перманганат калийди кычкыл чөйрөдө таасир эткенде да бензолдук ядро бул окистендиргичке туруктуу келип, каптал чынжыр гана окистенет:



Бензолдук шакекчеде канча каптал чынжыры болсо окистенүү кезинде ошончо карбоксил тобу пайда болот, ошондуктан, бензолдун гомологдорун окистендирүү жолу менен шакекчедеги каптал чынжырлардын санын аныкташат. Ошондой эле бул усул жыпар жыттуу кислоталарды алуунун жолу болуп саналат. Эгерде бензолдук шакекчеге катализатор V_5O_5 катышуусунда абадагы кислород менен үйлөтсө же кычкыл чөйрөдө калий хлоратын- KClO_3 таасир эткенде бензол шакекчеси малеин жана козу кулак кислотасын пайда кылуу менен ажырайт:



Бензолдун молекуласында углерод атомунун проценттик саны көп болгондуктан күйгүзгөндө ыштуу жалын менен күйөт:



Өкүлдөрү : Бензол. C_6H_6 .

Бензол C_6H_6 салыштырма салмагы (тыгыздыгы) 0,88 кайноо температурасы $80^\circ C$ болгон жагымдуу жыттуу сууда эрибеген суюк зат. Таш көмүр чайырынан жана кокс газынын составынан алынат. Боек заттарды, медициналарды жана жарылгыч заттарды синтездөөдө баштапкы сырьё катарында колдонулат. Толуол (метилбензол же фенилметан) $C_6H_5-CH_3$ тыгыздыгы 0,87 кайноо температурасы $110^\circ C$ болгон мүнөздүү жытка ээ болгон суюк зат. Бензой кислотасын, сахаринди жана жарылгыч заттарды синтездөөдө колдонулат. Ксилол, же диметилбензол үч изомер түрүндө кездешет.



о-КСИЛОЛ
(К.тем. $144^\circ C$)



м-КСИЛОЛ
(К.тем. $139^\circ C$)



п-КСИЛОЛ
(К.тем. $138^\circ C$)

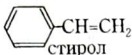
Бул изомерлердин кайноо температурасы бири-бирине жакын болгондуктан баскычтуу тоңдуруу менен бөлүп алынат. Ксилолдун изомерлери ар түрдүү максаттарда кеңири колдонулат: Мисалы, п-Ксилолдун окистенүү продуктысы терефтал кислотасы өнөр жайда лавсанды алууда колдонулат. Цимол же параметил изопропил бензол жаратылышта эфир майынын составында кездешет. Фармахимия үчүн маанилүү болгон терпендерге жакын.



ЦИМОЛ



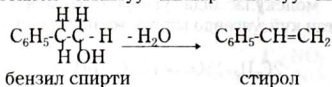
Стирол, винилбензол, же фенилэтилен



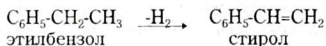
СТИРОЛ

Биринчи жолу өсүмдүк чайыры стираксдан алынгандыктан стирин деп аталып калган.

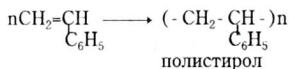
Бул углеводороддор этилен сыяктуу жыпар жыттуу жана бензил спирттеринен алынат:



Өнөр жайда стирол этилбензолду 450-500°C каталитикалык дегидрлөө менен алынат: Муну төмөндөгү мисалдан көрсө болот.

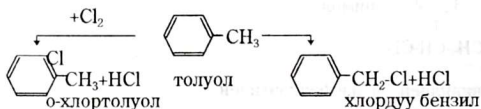


Стирол кайноо температурасы 144,2°C болгон жагымдуу жыты бар суюктук. Химиялык касиеттери жагынан этиленге окшоп галогенди кошуп алуу окистенүү реакциясына катышат. Стирол айнек сыяктуу полимерди пайда кылуу менен полимерлешүү реакциясына катышат.



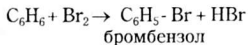
Молекулалык салмагы 20000 дөн 300000 чейин жетет, өнөр жайда электро изоляциялык материалдарды даярдоодо колдонулат. Стирол бутадие менен сополимерлешүү реакциясына катышып синтездик каучуктун кээ бир түлөрүн пайда кылат.

Жыпар жыттуу углеводороддордун галогендик кошулмалары. Жыпар жыттуу углеводороддордун галогендик кошулмалары деп бензолдук шакекчедеги водород атомдорунун галогендер менен орун алмашуусунда пайда болгон кошулмалар аталат. Бензолдун гомологдорунун галогендин кошулмаларында галоген ядродо же каптал чынжырда орун алмашышы мүмкүн. Мисалы, толуолду хлордогондо хлордуу бензил алынат:

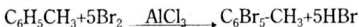


Алынуу жолдору. 1. Галогендин таасир этүү жолдору Ф.Ф.Бейлштейн көрсөткөндөй бензолго же анын гомологдоруна галогенди таасир эткенде реакциянын шартына жараша галоген ядродогу же каптал чынжырдагы водород атомдору менен орун алмашат. Эгерде реакцияны комнаттык температурада катализатордун

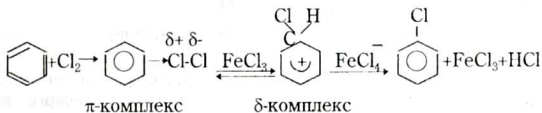
(иод, оор металлдардын галогендик кошулмалары) катышуусунда жүргүзсө галоген ядродогу водород атому менен орун алмашат:



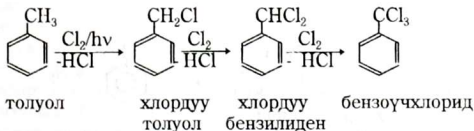
Реакцияны күчтүү катализаторлор мисалы, $AlCl_3$ - катышуусунда жүргүзсө, бензолдун көп галогендүү кошулмалары алынат:



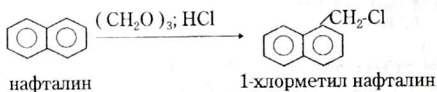
Катализаторлордун катышуусу менен галогендөө реакциясы механизми боюнча электрофилдик орун алдмашуу реакциясы болот. Катализатор $AlCl_3$ галоген байланышынан бир галоген атомун өзүнө тартып алуу менен поляризациялап жиберет, экинчи галоген атому б' зарядына ээ болуп, электрофилдик реагент катарында аракет кылат. Экинчи галоген атомунун бензолдук ядрого жасаган чабуулу жана аралык зат σ -, π -комплекстерди пайда кылат, галоген атому шакекченин тегиздигинен сырткары углерод атому менен sp^3 -гибрилдешкен абалга келет, ал эми оң заряддар беш углерод атомдорунун арасында бирдей бөлүштүрүлөт. Аралык δ -комплекс темирдин тетрагидрохлоридинин анионунун катышуусунда туруктуу акыркы продукт хлорбензолго айланат:



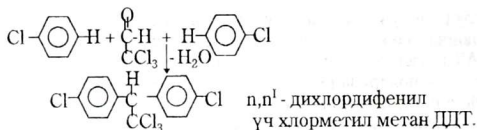
2. Каптал чынжырды хлордоо. Бензолдун гомологун, мисалы толуолду катализатордун катышуусуз жарыктын таасиринде жылытуу аркылуу хлордогондо радикалдуу механизми боюнча каптал чынжыр хлордолот:



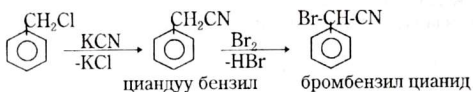
3. Хлор метилдөө реакциясы нафталинге параформ менен жана коюлтулган туз, фосфор кислоталарын таасир эткенде 1-хлорметил нафталин алынат:



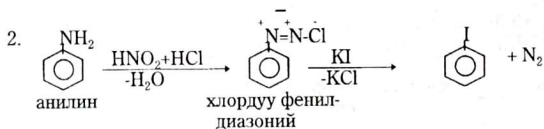
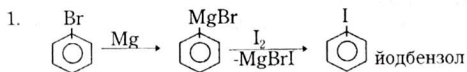
4. Коюлтулган күкүрт кислотасынын таасиринде хлорбензолду хлорал менен конденсация реакциясына киргизгенде 4,4 дихлордифенил үч хлорметил метан, белгилүү инсектицид ДДТ алынат.



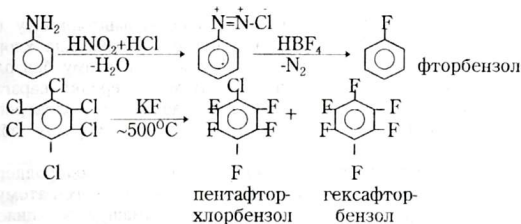
Бром кошулмалары. Циандуу бензилди бромдогондо көздөн жаш агуучу уулуу зат бромбензилцианид алынат:



Иод кошулмалары. Иод бензол бромбензолго магний органикалык кошулмаларды тасир этүү аркылуу, же диазокошулмаларга калий иодидин кошуу аркылуу алынат:



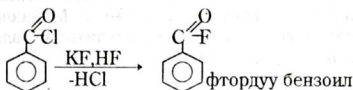
Фтор кошулмалары. Бензол шаккчесинддеги водород атомдорун түздөн-түз фтор менен орун алмашуу реакциясынын жалпы жолу болбогондуктан, бензолдун фтор кошулмалары диазокошулмаларга борфтордуу водород кислотасын таасир этүү жолу менен, же автоклавада гексахлорбензол менен калий фторидинин аралашмасын узакка созулган жылытуу аркылуу алынат:



Бензоүчхлоридке үч фтордуу сурьманын, же бензой кислотасына төртфтордуу күкүрттү таасир эткенде каптал чынжырында фтору бензолдук углеводороддор алынат:



1863-жылы А.П.Бородин хлордуу бензоилди фторлоо аркылуу фтордуу бензоилди алган:



Физикалык касиеттери. Жыпар жыттуу углеводороддордун галогендик кошулмалары оор суюк же кристалдык заттар. Каптал чынжырда галогендери бар бензолдук кошулмалар көздөн жаш агызуучу касиетке ээ болушкандыктан лакриматорлор деп аталат.

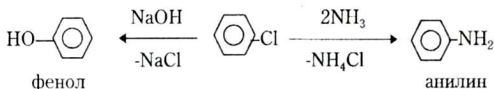
Галогендик кошулмалардын түзүлүшү. Жыпар жыттуу углеводороддордун галогендик кошулмаларында галоген углеводороддордун арасында караганда кыска болот, себеби, галогендин бензолдук шакекче менен да кошумча аракеттенүүсүн көрсөтөт, ал эми мындай касиеттер галогеналкандарда жок.

Чектүү жыпар жыттуу углеводороддордун галогендик кошулмаларындагы с-гал. аралыктары

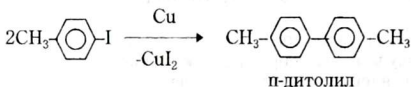
С — Гал	А°	С — Гал	А°
H ₃ C — F	1,39	C ₆ H ₅ — F	1,34
H ₃ C — Cl	1,77	C ₆ H ₅ — Cl	1,39
H ₃ C — Br	1,91	C ₆ H ₅ — Br	1,84

Хлор атому хлорбензолдо кийинкилерине салыштырмалуу орто жана пара абалына багытталат. Ал эми бензолго караганда хлордоо реакциясынын ылдамдыгы 8,5 эсеге аз. Демек, хлор атому бензолдук шакекчени стабилдештирет. Мында, хлор атому углеродко караганда электронго жакын келип, бензолдук ядроого электрондук булутчалардын тыгыздыгын азайтып, шакекчени туруктуу абалга келтирет.

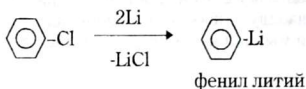
Химиялык касиеттери. Жыпар жыттуу углеводороддордун галогендик кошулмаларынын химиялык касиеттерине галоген атомунун башка атом, атомдор группалары менен орун алмашуу реакциясына кирет. Жогорку басымда, катализатордун катышуусу менен хлорбензол щелоч жана аммиак аркылуу реакцияга кирип, хлор атому гидроксил-ОН жана амино- NH₂ группалары менен орун алмашып, фенолду, анилинди пайда кылат:



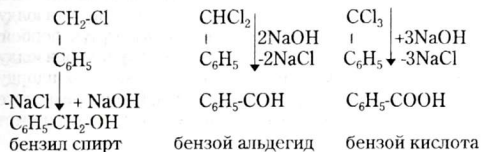
Эгерде бензолдук шакекчеде хлор атомуна салыштырмалуу пара-абалында электрооакцентордук орун басар, мисалы, нитро группа NO₂ турган болсо, жогорку реакциянын жүрүшү жеңил өтөт. Майдаланган жез порошосу менен пара-нитролуолду жылытканда п-дитолил алынат. Бул реакция Ульмандын реакциясы деп аталат:



Хлор жана бромбензолдор литий металы менен реакцияга кирип, фенил литийди пайда кылат:

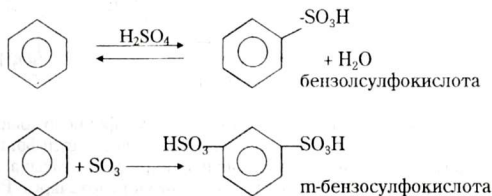


Каптал чынжырында галогени бар бензолдук углеводороддор химиялык касиеттери боюнча галогеноалкандарга окшоп кетет, аларды гидролиздегенде кислороддуу кошулмалар алынат:



Жыпар жыттуу углеводороддордун сульфокосулмалары. Бензолдук шакекчедеги водород атомдорун күкүрт кислотасынын калдыгы сульфо $-\text{SO}_3\text{H}$ группа менен орун алмашууда жыпар жыттуу углеводороддордун сульфокосулмалары алынат. Бул реакция сульфирлөө реакциясы деп аталат. Алынган кошулмалар көбүнчө сульфокислоталар деп да аталат. Жыпар жыттуу углеводороддорду, мисалы, нафталинди лабораториялык шарттарда биринчи жолу 1819-жылы И.Бранд сульфирлеген. Бензолдук шакекчеге сульфо группасынын $-\text{SO}_3\text{H}$ кийирүү кошулмалардын сууда эригичтигин көбөйтүү же гидроксил $-\text{OH}$ группасын шакекчеге кийрүү ж.б. максаттар үчүн жүргүзүлөт. Сульфокислоталар кир кетируучү заттарды синтездөөдө жана терилерди ийлөө иштеринде кеңири колдонулат.

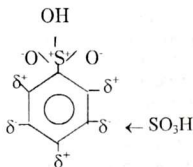
Алынуу жолдору. Бензолдук углеводороддорго коюлтулган күкүрт кислотасын жылытуу аркылуу таасир эткенде сульфокислота алынат, бөлүнүп чыккан суу акырындык менен күкүрт кислотасынын концентрациясын төмөндөтүп анын сульфирлөө касиетин азайтат. Сульфирлөө реакциясы кайталануучу реакцияга кирет:



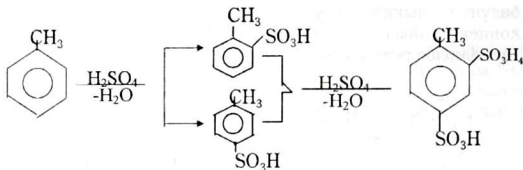
Бензолсульфокислотасынын молекуласына экинчи сульфо группасы мета абалына жайланышат. Сульфирлөөчү агенттер катарында 92-93 процент же 100 процент күкүрт кислотасы - моногидрат, олеум-күкүрт ангидридинин күкүрт кислотасындагы эритмеси, хлор сульфон кислотасы (HOSO_2Cl) ж.б. колдонулат. Сульфирлөө реакциясынын

механизми бензолдук шакекченин протону менен сульфо группасынын орун алмашуусу болот.

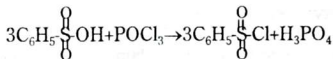
Сульфокислотанын түзүлүшү. Сульфо группасындагы кош байланыштын жоктугун жана анын тетраэдрдик түзүлүшү бензолдук ядро менен π , π -тутумдаштык аракеттенүүсүнө мүмкүнчүлүк бербейт. Өз ара аракеттенүү индукциялык болуп, сульфо группа бензолдук шакекчеден айрыкча орто- жана пара-абалдарынан π -электрондордун жылышуусун пайда кылат. Ошондуктан электрофилдик реагенттер шакекчедеги электрондук булутчаларынын тыгыздыгы көп болгон мета абалына багытталат.



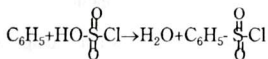
Толуолду сульфирлегенде бензолдук шакекченин орто жана пара абалдарында электрондук булутчалардын тыгыздыгы көп болгондуктан сульфо группасы орто жана пара абалдарында багытталат, андан ары сульфирлегенде 2,4- толуолсульфо кислотасы алынат:



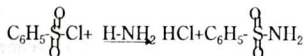
Физикалык жана химиялык касиеттери. Сульфокислоталар сууда жакшы эрүүчү гигроскопиялык кристаллдык заттар, сульфокислоталардын суудагы эритмеси күчү жагынан күкүрт кислотасына жакын болгон күчтүү кислоталык касиетке ээ. Сульфокислоталарга PCl_5 же POCl_3 таасир эткенде сульфокислотанын гидроксил $-\text{OH}$ группасы галоген менен орун алмашып, сульфохлориддерди пайда кылат:



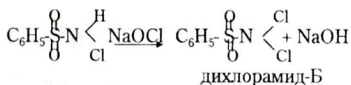
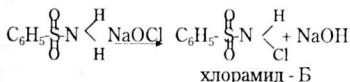
Сульфохлориддер май сыяктуу суюк зат. Алар дары заттарын синтездөөдө негизги аралык заттар болот. Бензолго хлорсулфон кислотасын таасир эткенде да сульфохлориддер алынат:



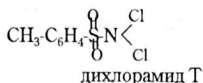
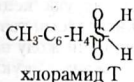
Сульфохлориддерге аммиакты таасир эткенде галоген амино группа менен алмашып, сульфонамиддерди пайда кылат.



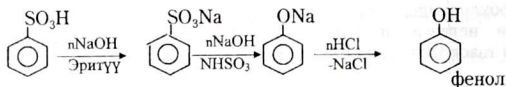
Сульфонамиддерге гипохлорид натрийди таасир эткенде амид тобундагы бир же эки водород атому менен орун алмашып хлорамиддерди же дихлорамиддерди пайда кылат:



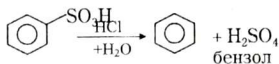
Жогорудагы хлорамиддер бензолсульфоамиддин туундулары болгондуктан Б хлорамиддери деп аталат, ал эми толуолсульфо кислотанын хлорамиддери Т хлорамиддер деп аталат:



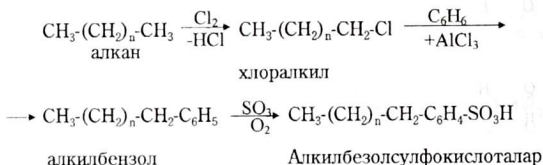
Хлорамиддер «активдүү хлор» атомун бөлүп чыгарууга жөндөмдүү болушкандыктан баалуу дезинфекциялоочу зат катарында, ошондой эле согуштук уулуу зат (БОВ) спиртти зыянсыздандыруу үчүн (дегазация) колдонулат. Сульфокислотанын туздарын щелочтор менен балкып эриткенде сульфогруппа гидроксил -ОН группасы менен орун алмашып, фенолду пайда кылат:



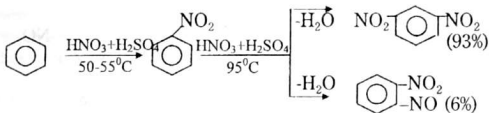
Сульфокислоталарды суюлтулган минералдык кислоталар менен жылытканда гидролизденип бензол алынат:



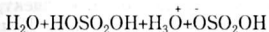
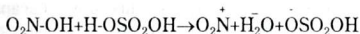
Алкилбензолсульфокислоталар жогорку кир жуугуч касиетке ээ болгондуктан жана аз чыгымдалып жеңил синтезделгендиктен самын катарында колдонулат. Чектүү углеводороддорду хлордоо аркылуу хлоралкилдерге айлантып, катализатор AlCl_3 таасиринде бензол алкилденет, андан ары алкилбензол ангидриди менен сулфирленип алкилбензол сульфокислоталарга-синтетикалык кир жуучу заттарга (СМС) айланат:



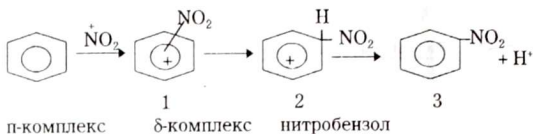
Жыпар жыттуу нитрокошулмалар. Жыпар жыттуу нитро кошулмалар деп бензол ядросундагы бир же бир нече водород атомдору нитро груша $-\text{NO}_2$ менен орун алмашууда алынган заттар аталат. Нитрокошулмалар эриткич жана жарылгыч заттарды алууда кеңири колдонулат. 1837-жылы Э. Митчерлих бензолго азот кислотасын таасир этүү менен нитробензолду алган. Ал эми 1847-жылы биринчи жолу өнөр жайда синтезделген. Нитрокошулмалар азот жана күкүрт кислоталарынын аралашмасынан даярдалган нитрлөөчү аралашманы бензолдук углеводороддорго таасир этүү менен синтезделет. Реакцияда бөлүнүп чыккан суу, реакциялык чөйрөдөгү артыкча күкүрт кислотасын байланыштырат. Бензолду нитрлөөдө нитробензол жана мета-ди нитробензол алынат:



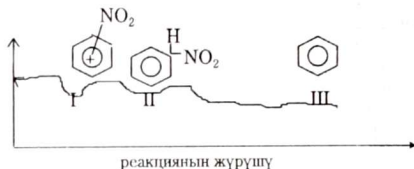
Нитрлөө реакциясы сулфирлөө реакциясынан айырмаланып кайталангыс, реакциянын ылдамдыгы 10^3 эсеге жогору сулфирлөө реакциясынын ылдамдыгына караганда. Нитрлөөчү аралашма катарында: а) тыгыздыгы $1,48-1,52 \text{ г/см}^3$ азот кислотасы, тыгыздыгы $1,84 \text{ г/см}^3$ күкүрт кислотасы (1:1 же 1:2 катышында) б) коюлтулган азот кислотасы көп санда болсо реакциянын ылдамдыгын башкаруу кыйыныраак болот; в) Эгерде катаал шарт талап кылынса калий нитраты менен күкүрт кислотасы алынат; г) азот кош оксидинин диоксан, пиридин менен молекулалык жана комплекстик кошулмалары ацидофобдук заттарды нитрлөө реакциясында колдонулат. Өнөр жайда үзгүлтүксүз нитрлөө методу колдонулат. Концентрациясы 70 проценттен кем эмес азот кислотасы менен нитрлөөдө же азот кислотасынын протондуу кислоталардын ($\text{H}_2\text{SO}_4, \text{HClO}_4, \text{H}_2\text{ScO}_4$) апротондуу кислоталардын ($\text{BF}_3, \text{AlCl}_3$) аралашмаларында нитрлөөчү агент болуп нитрония ($-\text{NO}_2^+$) иону саналат. Нитрония иону азот кислотасынан гидроксил - OH группасынын ажыралышынан пайда болот:



Азот кислотасынын нитрлөө жөндөмдүүлүгү анын нитрония ионуна айлануу даражасына жараша болот. Суултулган суусуз кислоталардын эритмесинде азот кислотасы толугу менен нитрония ионуна айланат. Ошондуктан, азот кислотасына караганда нитрлөөчү аралашманы колдонуу максатка ылайыктуу. 1925- жылы А. Ганч нитроний ионун бар экендигин эксперименталдык жол менен далилдеген, кийинчерээк нитроний иону перхлораттын аниону менен кристалдык туз түрүндө алынган. Нитрлөө реакциясынын механизми 40 - жылдарда А. Титов тарабынан эксперименталдык жол менен далилденген. Реакциясы электрофилдик орун алмашуу реакциясына кирет, бензолдук ядродогу п-электондук булутчалар кычкыл касиетке ээ болуп, нитрония ионундагы азот менен кислоталык негиздик өз ара аракетенүүдө аралык заттарды п-комплексти, δ -комплексти жана водород протонун бөлүп чыгаруу менен продукт нитробензолду пайда кылат:



Ордината огуна энергияны, абсисса огуна реакциянын жүрүшүн көз турган болсо нитрлөө реакциясынын графикалык түрү төмөнкүчө болот (12.2-сүрөт).



12.2. Сүрөт. Бензолду нитрлөө реакциясынын энергетикалык абалы

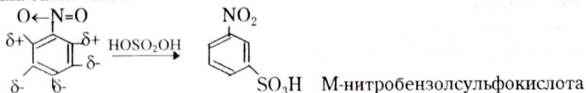
Графикте көрсөтүлгөндөй энергиясы боюнча I-п - комплекске, п- Б - комплекске, III - нитробензол продуктсына туура келет.

Нитрогруппа - NO₂ эң күчтүү электрофилдик орун басарлардан болуп, бензолдук ядронун, п-протондун жылышын (поляризациялануусун) күчөтүп, айрыкча, орто жана пара абалдык электрондук булутчалардын тыгыздыгынын азайышына алып келет. Бензолдук шакекчедеги углерод азот ядролор аралыгынын нитроалкандарга салыштырганда азайышы диполдук моментинин нитроалкандан нитробензолду карай көбөйүшү нитрогруппанын бензолдук шакекче менен аракеттенүүсүн далилдейт (табл.12.1)

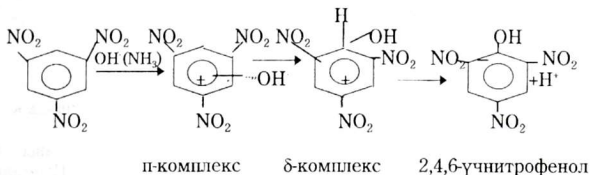
12.1-таблица

Нитрокошулмалардын углерод-азот ядро аралыгы жана дипольдук моменттер	С- ^o ядролор аралыгы	Диполдук моменти
Нитро кошулмалар	А ^o менен	(D)
C ₆ H ₅ NO ₂	1,40	4,22
H ₃ C-NO ₂	1,46	3,54

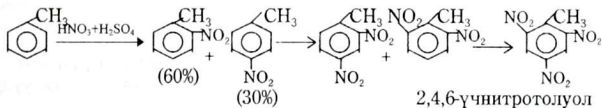
Ошондуктан электрофилдик орун басарлар шакекченин мета абалына багытталат:



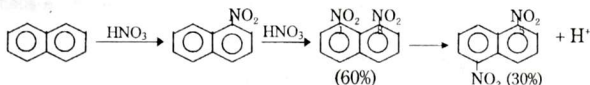
Бензолдук шакекчеге нуклосфильдик ренгентердин чабуулу шакекчеде электрондук булутчалардын тыгыздыгы абдан аз болгон орто - же пара абалына багытталат. Мисалы, 1, 2, 3, 5 - үч нитробензолду (щелочтуу чөйрөдө, аммиактын суудагы эритмесинде) өз ара аракеттенүү аралык заттар п-жана б-комплекстерди пайда кылуу менен 2, 4, 6 - үчнитрофенолго айланат:



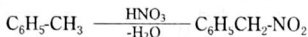
Бензолдун гомологдору бензолго караганда жеңил нитрленет. Толуолду нитрлегенде эки изомер орто жана пара нитротолуол алынат; андан ары нитрлөөдө 2,4,6-үчнитротолуолго айланат:



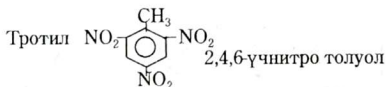
2, 4, 6-үчнитротолуол анчалык күчтүү болбосо да техникалык жактан баалуу жарылгыч зат болуп саналат. Нафталинди нитрлегенде негизинен бир изомер α-нитронафталин алынат, андан ары нитрлөөдө экинчи нитрогруппа экинчи шакекченин α-абалына багытталып, 1,8-динитронафталин алынат:



Нитрокошулмалар сары түстөгү бадамдын данеги жыттанган оор суюктук же кристаллдык заттар. Ошондой эле нитрокошулмалар тыгыздыгы жана кайноо температуралары жогору болгон нейтралдык заттар болот. Эгерде толуолду суюлтулган азот кислотасы менен 120-130°C нитрлегенде фенилнитро метан (А.И. Титов) алынат:

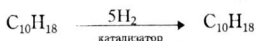


Негизги өкүлдөрү. Нитробензол $C_6H_5NO_2$ көптөгөн санда анилинди алуудагы баштапкы сырьё катарында жана боек, даары заттарын синтездөөдө керек кылынат. Нитробензол кайноо температурасы $211^{\circ}C$ болгон ачуу бадам жыттанган, сууда эрибеген суюктук. Мета - динитробензол эрүү температурасы $89,8^{\circ}C$ болгон түссүз кристаллдык зат:

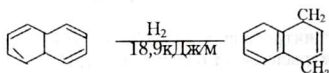


Эрүү температурасы 81° болгон сары түстөгү кристаллдык зат. Жарылгыч заттарды даярдоодо колдонулат.

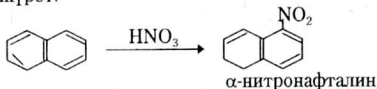
Нафталин группасы. Нафталиндин элементардык составы 1835 - жылы А.А.Воскресенский тарабынан аныкталган. Нафталинди гидрлегенде 5 моль водородду кошуу алат, ошентип анын молекуласында беш кош байланыш бар экендиги илимде белгилүү болгон.



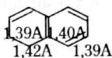
Гидрлегенде бензолго караганда жылуулук аз санда бөлүнүп чыгат. Ошентсе да молекуланын термодинамикалык жактан аз туруктуулукка ээ экендигин көрсөтөт.



Нафталин молекуласында электрондук булутчалардын тыгыздыгы бирдей эмес, α -абалында $-0,443$, β -абалында $0,405$ болот. Ошондуктан электрофильдик орун алмашуу реакциясы шакекчеде α -абалында тезирээк жүрөт.



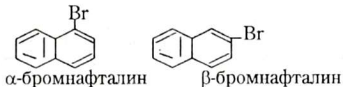
Бензолдон айырмаланып, нафталинде ядролор ортосундагы аралык бирдей эместиги менен өзгөчөлөнөт.



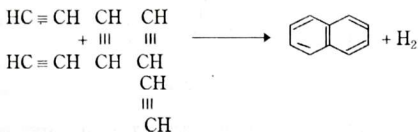
Нафталиндин молекуласы эки бензолдук шакекчеден турарын А.А.Воскресенский төмөнкүчө далилдеген. α -нитронафталинди окистендиргенде нитро группа турган шакекче сакталып, биринчи бензолдук шакекче фтал кислотасына окистенген. Натыйжада нитрофталева кислота алынган. Ал эми нитро группасын амин группасына NH_2 калыбына келтирип андан кийин окистендиргенде амин группасы турган шакекче окистенүүгө дуушар болгон. Демек, нитро группа шакекчени окистенүүдөн сактаса, ал эми амин группасы окистенүүгө шарт түзөт.



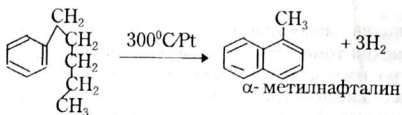
Шакекчеде бир атом, же атомдор группасы бар бензолдун изомери болбойт. Ал эми нафталинде изомер болот. Мисалы:



Нафталиндин алынуу жолдору. Ацетилендин буусун жыгач көмүрүнүн үстүнөн 400°C температурада өткөргөндө бензол менен бирге нафталин да алынат (Н.Д.Зелинский, Б.А.Казанский реакциясы боюнча).



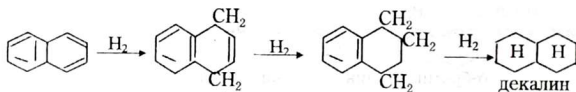
2. Каптал чынжырда төрт жана андан ашык углерод атомдору бар бензолдун гомологдорун 300°C температурада катализатор платинанын катышуусунда дегидроциклизация реакциясын жүргүзгөндө нафталин жана анын гомологдору алынат: (Н.Д.Зелинский, Б.А.Казанский, А.Ф.Платэ, С.И.Хромов):



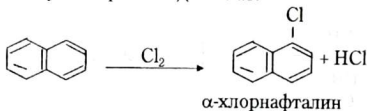
Нафталинди 8-10 % таш көмүр чайырынын калдыгынан буулантуу жолу менен алса болот. Нафталин жана анын көптөгөн кошулмалары боек, дарылык жана жарылгыч заттарды даярдоодо кеңири колдонулат.

Нафталин жана анын кошулмаларынын физика-химиялык касиеттери. Нафталин эрүү температурасы 80°C болгон мүнөздүү жыты бар кристаллдык зат. Ал сууда эрибейт бирок жылуу спиртте бензолдо жана эфирде жакшы ээрийт. Ал эми түзүлүшү жагынан бензолго окшош болгондуктан химиялык касиетти боюнча да окшош келет. Мисалы, нафталин бензол сыяктуу нитрленүү сульфирленүү реакцияларына жакшы катышат.

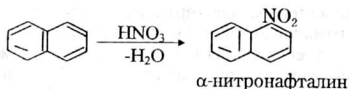
1. Водородду кошуп алуу реакциясы (гидрленүү). Нафталиндин молекуласындагы кош байланыш турган жеринде водороддун кошулуу реакциясы (гидрленүү) бензолго караганда жеңил жүрөт. Гидрленүү реакциясы кезинде андан шартка жарап дигидронафталин, тетрагидронафталин жана декалин алынат:



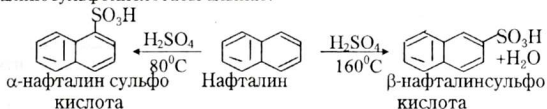
Орун алмашуу реакциясы. Нафталиндин молекуласындагы водород атомдору галогендер менен жеңил орун алмашып, нафталиндин галогендик кошулмаларын пайда кылат:



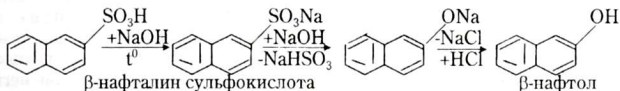
Нафталинге түздөн түз азот кислотасын таасир этүүдөн α-нитронафталин алынат:



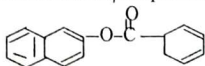
Нафталиндин молекуласында эки, үч жана төрт нитро тобун киргизүүгө болот. Полинитронафталиндер жарылыгыч заттар катарында да колдонулат. Нафталиндин молекуласында водород атомдорунун сульфо группа SO_3H менен алмашуусунда нафталиносульфокислтасы алынат. Ага 80°C температурада концентрацияланган күкүрт кислотасын таасир эткенде α -нафталин сульфокислтасы ал эми 160°C температурада β -нафталиносульфокислтасы алынат:



Нафталиндин α -галогендик же сульфокошулмаларына караганда β -галогендик же сульфокошулмалары кыйындык менен алынат. Ошондуктан нафталиндин β -сульфокошулмалары башка кыйындык менен алмашуучу атом же атомдор группалары үчүн баштапкы зат катарында колдонулат. Деги эле бул зат сульфокислоталар сууда жакшы ээрүүчү кристалдык заттар. Мунун молекуласында водород атомун гидроксил группасына $-\text{OH}$ алмашуусу фенол сыяктуу затты нафтолдорду пайда кылат:

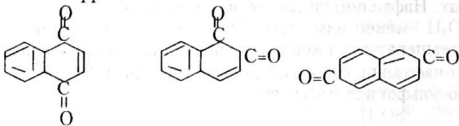


Нафтолдор сууда начар эрүүчү кристалдык зат. Химиялык касиеттери боюнча нафтолдор фенолго окшош болот. Мисалы, алар нафтоляттарды пайда кылуу менен щелочтордо жакшы эришет. Хлордуу темирдин жардамында α -нафтолду β -нафтолдон жеңил эле бөлүп алса болот. Мисалы, α -нафтол хлордуу темир менен кызгымтыл чөкмөнү пайда кылса, ал эми β -нафтол жашыл түстү жана чөкмөнү пайда кылат. Нафтолдор фенол сыяктуу дезинфекциялоочу касиетке ээ болгондуктан α -нафтол ичеги оорууларын дарылоодо дезинфекциялоочу зат катарында колдонулат (α -нафтол уулуу зат болгондуктан ал колдонулбайт). Медицинада β -нафтол менен катар анын татаал эфири бензой кислотасынын β -нафтол эфири колдонулат:



Көп сандагы нафтолдор боек заттарды алууда колдонулат.

Окистенүү реакциясы. Нафталинди күчтүү окистендиргичтерди мисалы, $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$ таасир эткенде нафтахинондор алынат. Анын үч изомери белгилүү:



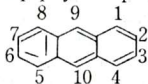
1,4-нафтахинон

1,2-нафтахинон

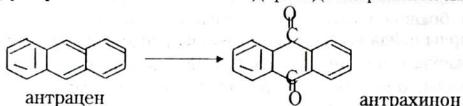
2,6-нафтахинон

Практикалык жактан 1,4 нафтахинондор кеңири колдонууга ээ, мисалы, боек заттарды алууда.

Антрацен тобу. Антрацен жана фенантрен. Антрацен жана фенантрен таш көмүр чыйырынын составынан алынган. Антрацен эрүү температурасы $217^\circ C$ болгон кристалдык зат. Эмпирик формуласы $C_{14}H_{10}$ структуралык формуласы үч бензолдук шакекчеден турат:



Антрацендин түзүлүшү. Армстронг жана Гинсбург тарабынан аныкталган. Антрацендин молекуласындагы бардык CH водород атомдорунун ичинен 9 жана 10- водород атомдору мезо - абалындагы деп аталып кыймылдуу келишет. Ошондуктан окистендиргичтердин таасиринде мезо абалындагы водород атомдору жеңил окистенип антрахинонду пайда кылат. Антрацендин кислороддук кошулмаларынын эң негизгилерине антрахинон жана ализарин кирет. Антраценди азот кислотасы же хромдук аралашма менен окистендиргенде антрахинон алынат:



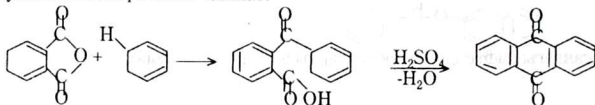
антрацен

антрахинон

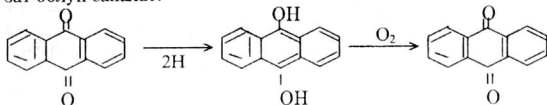
Ошондой эле антрахинон эки баскычта алынат.

1. Катализатор $AlCl_3$ катышуусунда бензол фтал ангидриди менен конденсация реакциясына катышып О бензоил - бензой кислотасын пайда кылат;

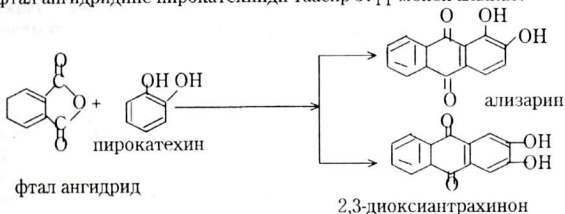
2. Суусун тартып алуучу заттын таасиринде, мисалы концентрацияланган күкүрт кислотасынын катышуусунда ички шакекче туюкталып антрахинон алынат:



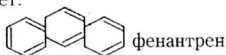
Таш көмүр чайырынан алынган антраценди окистендирүү аркылуу антрахинонду алуу жетишсиз болгондуктан жогорудагы антрахинонду алуу жолу техникалык жактан чоң мааниге ээ. Антрахинон ар кандай химиялык таасирлерге туруктуу келген, сары түстөгү кристалдык зат. Антрахинонду водород менен калыбына келтиргенде антрагидрохинон алынат. Антрагидрохинон антраценди антрахинонго окистенүүсүндөгү аралык зат болуп саналат.



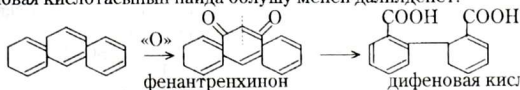
Антрагидрохинон эркин абалында күрөң түстөгү кристалдык зат. Молекуласында эки фенолдук гидроксил группасы болуп антрагидрохинон щелочдо эрип фенолят сыяктуу кызыл түстөгү эритмени пайда кылат. Байыртадан бери пайдаланып келген жана азыр да маанисин жоготпогон антрахинондук боек заттарга ализарин (1,2-диоксиантрахинон) кирет. Ализарин боек заты мурда өсүмдүктөрдөн (марена өсүмдүгү) алынып келсе, азыркы кезде синтездик жол менен фтал ангидридине пирокатехинди таасир этүү менен алынат:



Фенантрен эрүү температурасы $100^{\circ}C$ болгон кристалдык зат. Таш көмүр чайырынын составынан антрацен менен бирге анын изомери катарында кездешет.



Фенантрендин түзүлүшү окистенгенде фенантренхинондун жана дифеновая кислотасынын пайда болушу менен далилденет:



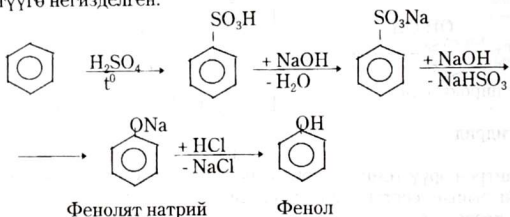
Фенантрендин антрацен сыяктуу кеңири колдонууга ээ эмес, бирок фенантрендик шакекче маанилүү алкалоиддердин мисалы, морфиндин жана кодеиндин молекуласында болушу чоң кызуугуларды пайда кылат.

13. ЖЫПАР ЖЫГТУУ ОКСИКОШУЛМАЛАР. ФЕНОЛДОР

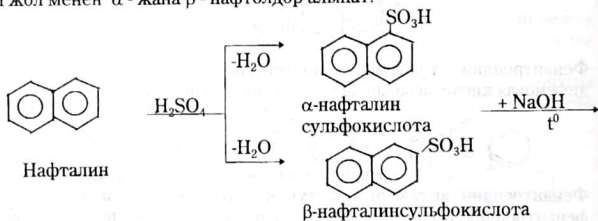
Бир же бир нече гидроксил группалары бензолдук ядро менен байланышкан синтездик жана жаратылыш кошулмалары жыпар жыттуу оксикошулмалар деп аталат. Макромолекулалык кошулмаларды алууда, боек заттарды, фармацевтикалык дары-дармектерди, уу химикаттарды өндүрүүдө колдонулат. Жөнөкөй өкүлү оксикобензол 1832-жылы Ф.Рунге тарабынан таш көмүр чайырынан бөлүнүп алынган, ал эми 1861-жылы А.Вюрц жана 1869-жылы А.П. Лачинов тарабынан синтезделген, фенил C_6H_5 радикалы гидроксил - OH группасы менен байланышкандыктан анын аты фенол деп аталып калган.

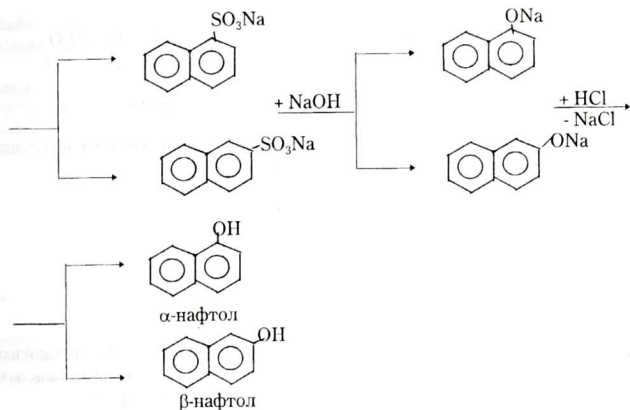
Алынуу жолдору. Жыпар жыттуу оксикошулмалардын алынуу жолдору бензолдук ядродогу ар түрдүү атом, же атомдор группасынын мисалы: сульфоамино, -диазо группаларынын галоген, кээде водород атомдорунун гидроксил - OH группасы менен алмашуу реакциясына негизделген.

1. Сульфо группасынын гидроксил менен алмашуу реакциясын щелоч менен эритүү реакциясы деп аталат: Бул жүз жыл мурда табылган өнөр жайлык методдун мааниси жылытуу менен сульфо группасынын гидроксилге алмаштыруу, жыпар жыттуу сульфокис-лоталардын натрий тузун ашыкча сандагы щелочтуу металлдардын (натрий жегичи, сейрек калий жегичи, өзгөчө абалдарда (кальций жегичи) гидроксиддери менен эритүүгө негизделген:



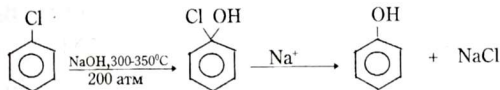
Ушул жол менен α - жана β - нафтолдор алынат:





α -нафтолду β -нафтолдон бөлүп алуу көп кыйынчылыкты туудургандыктан өнөр жайда α , β -нафтолдор мындай жол менен алынбайт.

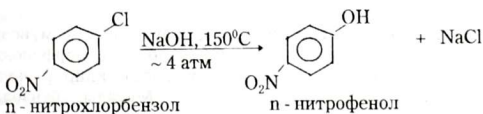
2. Галогендик кошулмаларды гидроксиддөө жолу. Объектилеринин саны боюнча бул жол абдан чектелген жолдорго кирет, бирок фенолду, нитрофенолду жана алардын туундуларын синтездөөдө жогорудагы щелочтук эритүү жолго караганда жеңилерээк жолдордон болот: Реакция басым алдында - щелочтук эритмеде катализаторлордун катышуусунда жүргүзүлөт. Бензолдук шакекченин орто - же пара - абалдарында электрофильдик орун басарлар турган болсо галогендердин гидроксиддөө реакциясы жеңил өтөт:



Хлорбензол

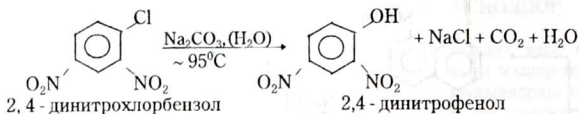
аралык комплекс

Фенол

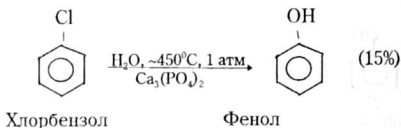


p - нитрохлорбензол

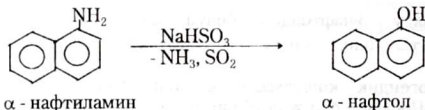
p - нитрофенол



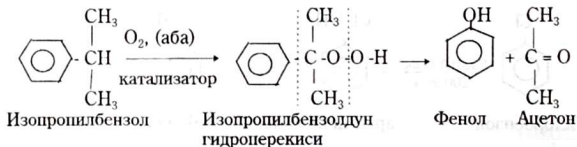
Хлорбензолду жогорку температурада щелочтун катышуусунда гидролиздегенде бир аз санда фенол алынат:



3. Аминдерди гидроксилдөө жолу. Бул реакциянын механизми Н.Н.Ворожцов тарабынан изилденип, нафталиндик катарга таандык, мисалы, α -нафтиламинден α -нафтолду алуу реакциясы кирет.



4. Кумолдук жол. Изопропилбензолду (кумолду) каталитикалык окистендирүү аркылуу фенолду алуу өнөр жайлык негизги жол болуп саналат. Окистенүү реакциясы кезинде эң мурда кумолдун гидроперекиси пайда болот, аны күкүрт кислотасынын катышуусунда жылытканда фенолго ажырайт:



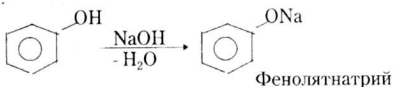
Физикалык касиеттери. Фенолдор сууда начар эрүүчү мүнөздүү жытка ээ болгон кристалдык зат. (М-крезол О-хлорфенолдон башкалары). Бензолдук ядрого гидроксил группасын кийрүү заттын эрүү, кайноо температураларын жогорулатат. Мисалы, бензолдун

кайно температурасы 80°C болсо, фенолдуң эрүү температурасы $+43^{\circ}\text{C}$ кайно температурасы $+181^{\circ}\text{C}$.

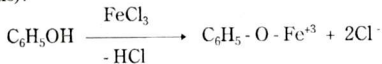
Химиялык касиеттери. Гидроксил группасы кислород атомундагы ашыкча p-электрондор бензолдук ядронун p-электрондору менен тутумдаштык аракетте болуш, шакекченин орто жана пара-абалдарында электрондук булутчалардын тыгыздыгынын көбөйүшүнө алып келет.



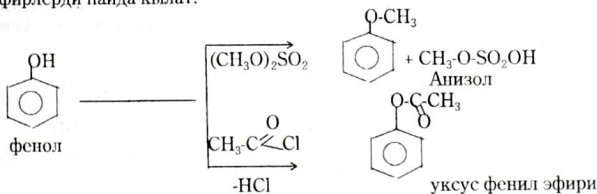
Электрофильдик орун басарлар гидроксил группасынын ядро менен өз ара аракеттенисүүнө өбөлгө түзүп, кислород-водород O - H байланышын начарлатат, натыйжада водород атому протон түрүндө бөлүнүп чыгыш, фенолдуң кислоталуулугун күчөтөт. Ошондуктан, фенол щелочтор менен реакцияга кирип, алкооляттарга окшош феноляттарды пайда кылат:



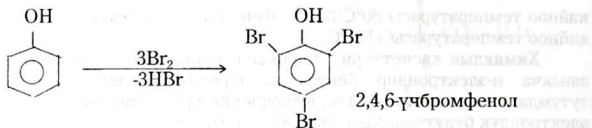
Темирдин хлориди (III) менен фенол кызгымтыл түстөгү темир ионуна мүнөздүү реакцияны берет (фенолдук гидроксилге сапаттык анализ):



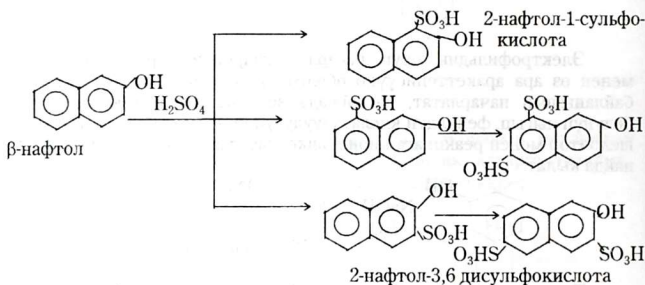
фенолдор гидроксил группасы бар кошулмалар менен мисалы, спирттер менен реакцияга кирип жөнөкөй эфирлерди, кислоталар менен татаал эфирлерди пайда кылат:



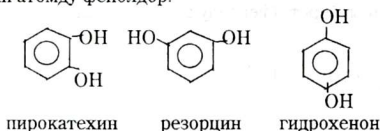
Фенол бром менен болгон реакцияга абдан сезгич келип, жеңил бромдолот да натыйжада 2,4,6-үч бромфенол сары түстөгү чөкмө алынат:



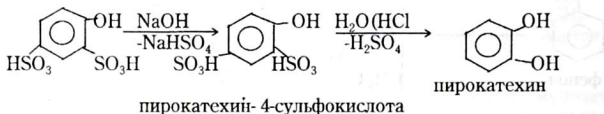
Азобоек заттарды синтездөөдө аралык заттар болуп эсептелген β-нафтолду сульфилрөө реакциясы практикалык жактан чоң мааниге ээ.



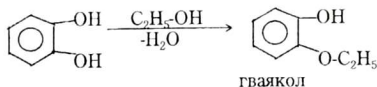
Эки атомду фенолдор:



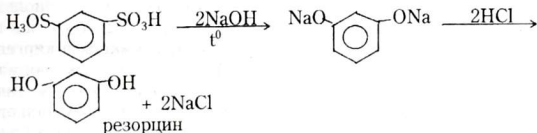
Пирокатехин (0-диоксibenзол) лигниндин составына кирет, биринчи жолу катеха жыгачынын чайырын буулантуудан алынгандыктан пирокатехин аталып калган. Пирокатехин фенол дисульфокислотадан синтезделип алынат:



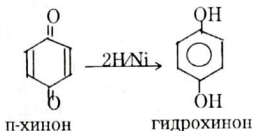
Пирокатехиндин моноэтил эфири гваякол өнөр жайда кеңири колдонууга ээ:



Резорцин (м-диоксibenзол) м-дисульфокислоталарды щелоч менен эритүүдө алынат:

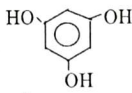
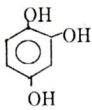
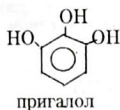


Гидрохинон (п-диоксibenзол) синтездик жол менен п-хинонду калыбына келтирүү жолу менен алынат:

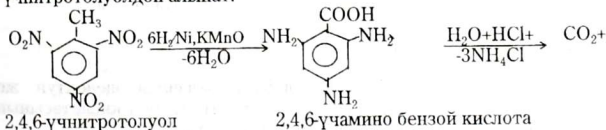


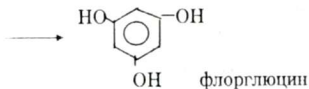
Гидрохинон полимеризация реакциясында ингибитор катарында жана фотография иштеринде колдонулат.

Үч атомдуу фенолдор. Үч атомдуу фенолдорго пригалол, оксигидрохинон жана флорглиуцин кирет.

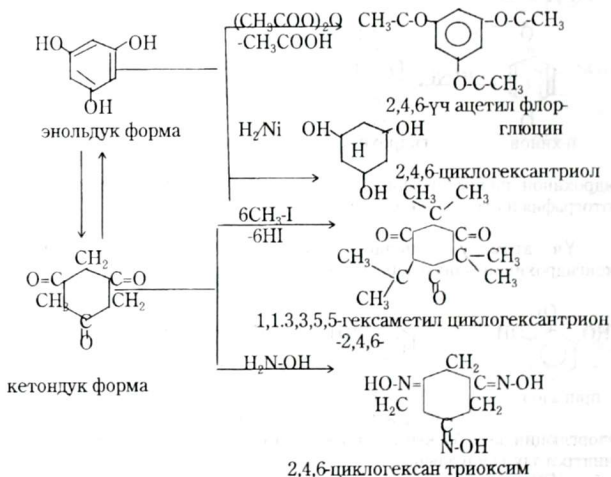


Флорглиуцин көп баскычтуу бирок татаал эмес синтездик жол менен үчнитротолуолдон алынат.





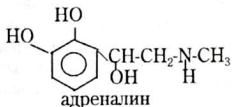
Үч изомердин ичинен флорглүцин кето-энолдук таутомериялык түзүлүшкө ээ болгондуктан, энолдук формасы спирттик реакцияларга ал эми кетондук формасы кетондук реакцияларга катышышат. Энолдук форма уксус ангидриди менен реакцияна кирип, 2,4,6-үч ацетил флорглүцинди пайда кылат, ал эми водород менен реакцияга киргенде 2,4,6-үчоксициклогександы пайда кылат. Ал эми кетондук формасы галогено-алкил-иоддуу метилди таасир эткенде үч метилен группасындагы алты водород атомдору алты метил группасы менен орун алмашып 1,1,3,3,5,5 - гексаметил - циклогексантрион - 2,4,6 пайда болот, ал эми гидроксил амин менен реакцияга кирип, 2,4,6, - циклогексантриоксимди пайда кылат:



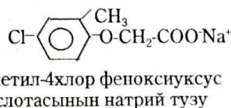
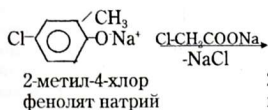
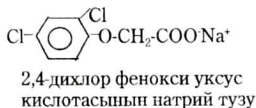
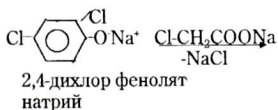
13.1. Жыпар жыттуу спирттер

Бензил спирти $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{-OH}$ хлордуу бензилди щелочтун же поташтын эритмесинде гидролиздегенде алынат, карбон кислотасынын эфири түрүндө жасмин гүлүнүн составында кездешет.

Фенил этил спирти $C_6H_5CH_2-CH_2-OH$ жагымдуу жытка ээ болгондуктан парфюмерия иштеринде колдонулат. Коричный спирт $C_6H_5CH=CH-CH_2-OH$ түрүндө көптөгөн чайырлардын жана бальзамдардын составына кирет. Фенолоспирт адреналин пегизги гормондорго кирип, физиологиялык чоң мааниге ээ. Ал кандын агышын токтотот жана кан басымын жогорулатат.

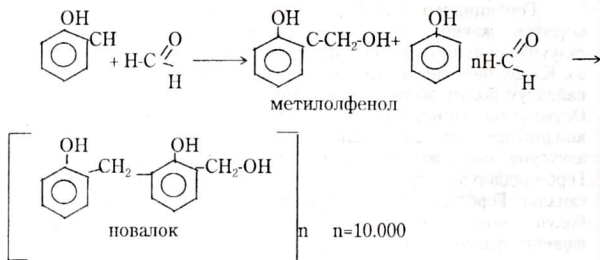


Гербициддер. Кээ бир органикалык кошулмалар өсүмдүктөрдүн өсүшүнө жакшы шарт түзүшөт, алар өсүмдүктүн өсүшүн жөнгө салуучулар деп аталат. Ошону менен катар гербициддер да чоң мааниге ээ. Кээде, бир эле заттын аз сандагы концентрациясы өсүмдөктөр үчүн пайдалуу болуп эсептелсе, ал эми көп сандагысы гербициддер болот. Өсүмдүктөрдүн өсүүсүн жөнгө салуучу заттар айыл чарбасында кеңири колдонулат, мисалы, жаңыдан отургузулган көчөттөрдүн тамыр алуусуна, мөмө жемиштердин тез бышып жетилишине жардам берет. Гербициддер зыяндуу өсүмдүктөрдү отоо чөптөрдү жоготуучулар болуп саналат. Гербициддер жалпы жоготуучулар жана тандап жоготуучулар болуп экиге бөлүнөт. Жалпы маанидеги гербициддер жаңы өздөштүрүлгөн талааны жалпы отоо чөптөрдөн арылтуу үчүн колдонулат. Ал эми гербициддин экинчи түрү болсо керектүү өсүмдүктү калтырып, отоо чөптөрдү гана жоготот. Айыл чарбасында кеңири практикалык мааниге ээ болгон өсүмдүктөрдүн өсүүсүн жөнгө салуучуларга 2,4-дихлорфеноксиуксус жана 2-метил 4-хлорфеноксиуксус кислотасы хлоруксус кислотасы 2,4-дихлор жана 2-метил - 4 хлорфенолят натрий менен аракеттенүүдөн алынат:

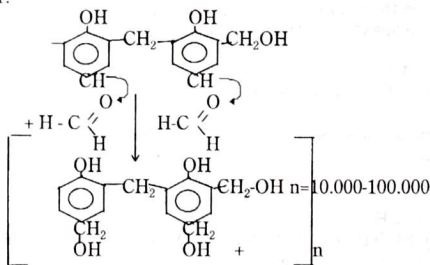


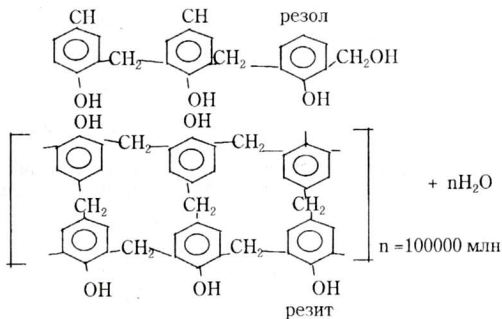
Бул заттардын жогорку концентрациясы гербициддер катарында колдонулат.

Фенолформальдегиддик полимерлер. Фенол кумурска альдегиди менен конденсация реакциясына кирерин 1872-жылы А. Байер тарабынан изилденген. Реакция электрофильдик орун алмашуу механизмде жүрүп, орто жана пара окси-бензол спирттерин пайда кылат. 1907-жылы Америкалык окумуштуу А.Х. Бакеланд тарабынан фенол-формальдегид менен поликонденсация реакциясынан синтездик полимер, фенол-формальдегиддик чайыр алынган. Бул полимер Бакеландын атынан «Бакелит» деп аталат. Поликонденсация реакциясы щелочтуу чөйрөдө (катализатор) катарында үч баскычта жүрөт: Биринчи баскычты кумурска альдегиди көп санда алынса новалок чайыры пайда болот.



Андан ары реакция новалактык форма экинчи баскычта резольдук формага үчүнчү баскычта, түзүлүшү сетка түрүндөгү полимер резитди пайда кылат:

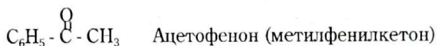
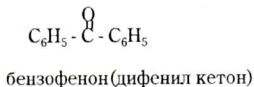
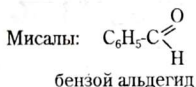




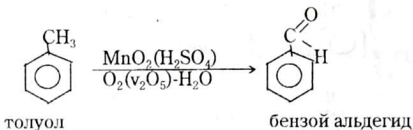
Чайырдын новалак формасы лак түрүндө курулуш иштеринде колдонулат. Порошок түрүндөгү резол чайырын түрдүү толтургучтарды колдонуу менен престоң кыскан кезде түрдүү курулуш материалдары алынат. Мисалы, толтургуч катарында жыгач тарындысы алынса пресс формадан чыккан зат «бакелит же карболит» - деп аталат. Ал эми толтургуч кездеме болсо, текстолит, айнек пахтасы болсо - стеклотекстолит, кагаз болсо-гетинакс деп аталат.

13.2. Жыпар жыттуу альдегиддер жана кетондор

Жыпар жыттуу альдегиддер жана кетондор молекуласынын составында бензолдук ядро менен байланышкан альдегиддик же кетондук группалары болот:



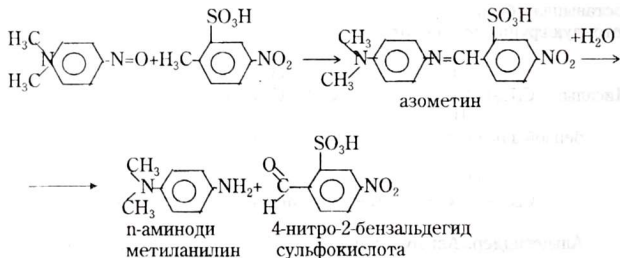
Альдегиддер. Алынуу жолдору. 1. Тoluолду окистендирүү бензой альдегидин алуунун жеңил жолу болуп саналат. Реакция суюк же газ абалында жүргүзүлөт; биринчи учурда окистендиргич катарында 60 процентүү күкүрт кислотасындагы марганецтин кош оксиди, ал эми экинчи учурунда катализаторлор катарында ванадийдин беш оксиди жана абадагы кислород керек кылынат:



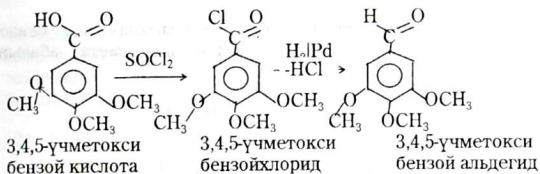
2. Хлордуу бензилиденди гидролиздөөдө темирдин катышуусунда хлордуу бензилендин суудагы эритмесин кайпатканда альдегиди жеңил алынат:



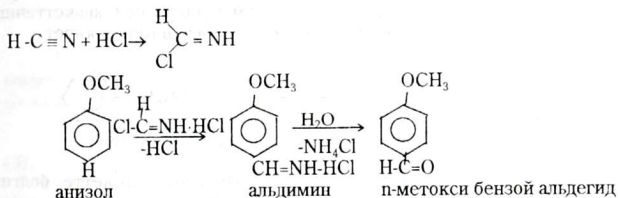
3. Азотиндерди гидролиздөө. Бул жол кыйынчылык менен алынуучу альдегиддер алынат. Бул жол төмөнкүлөргө негизделген: а) метил группасындагы кыймылдуу водород атому менен конденсациялануучу жыпар жыттуу нитрозо кошулмалар, көбүнчө, п-нитрозодиметиланилин сыяктуулар; б) Азотин (-N=CH-) группасы бар кошулмалардын жеңил гидролизденишине карата реакцияга кирет. Мисалы, п-нитрозодиметиланилин 4-нитротоул-2-сульфо кислота менен аракеттенгенде азотин алынат, гидролиздегенде п-аминодиметиланиленге жана 4-нитро-2-бензальдегидсульфо кислотасына ажырайт.



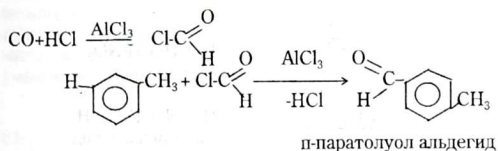
4. Роземунду боюнча кислоталардын хлорангидриддерин калыбына келтирүү.



5. Бензолдук шакекчеге альдегид группасын кийирүү. Бул реакция кычкыл чөйрөдө алюминий хлоридинин катышуусунда жүрөт. Синил кислотасы хлордуу водород менен кумурска кислотасынын имидохлоридин пайда кылат, андан ары ал анизол менен реакцияга кирип альдиминди, гидролиздегенде альдегид алынат:

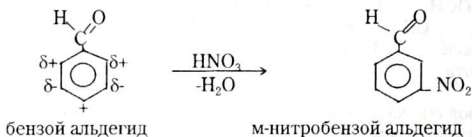


6. Л.Гаттерман-Кохтун реакциясы. Көмүрдүн чала оксидин хлордуу водород менен бирге толуолду жана хлордуу алюминийдин аралашмалары аркылуу өткөргөндө п-толуол альдегиди алынат:

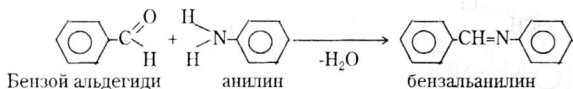


Химиялык касиеттери. Жыпар жыттуу альдегиддердин өкүлү - бензой альдегиди. Ал абадагы кислород менен бензой кислотасына жеңил окистенүүчү ачуу бадам данеги жыттанган суюк зат. Бензой альдегиди өсүмдүктөрдүн жана жемиштердин данегинен (мисалы, шабдалы данегинен) алынуучу эфирдик майынын составында глюкозид амигдалин түрүндө кездешет. Альдегид группасы электрофильдик орун басар болгондуктан бензолдук шакекче менен аракеттенүүсү шакекчеде орто жана пара абалдарында электрондук булутчалардын

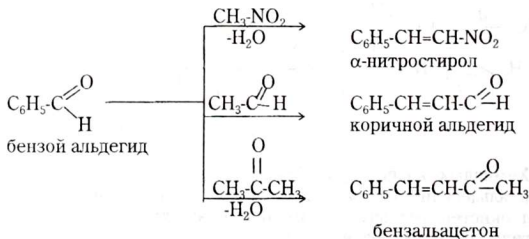
тыгыздыгынын азайшына алып келет. Чындыгында эле бензой алдегидин нитрлегенде нитрогруппа шакекченин мета абалына багытталат:



Жыпар жыттуу альдегиддер алифатик альдегиддери сыяктуу эле натрий бисульфиди, синил кислотасы, фенилгидразин жана гидроксил аминдер менен жеңил реакцияга кирет. Жыпар жыттуу альдегиддерге кеңири мүнөздүү болгон реакцияларга аминдер менен аракеттенип, азометинди же Шиффтин негизин пайда кылуу реакциясына кирет.

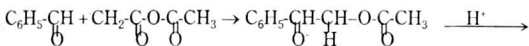
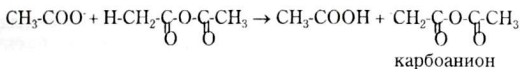


Составында электрофильдик орун басарлар менен аракетте болгон метиленик, метилдик группалары бар кошулмалардын альдегиддер менен конденсация реакциясы чоң кызыгууга ээ. Бул реакция щелочтор жана органикалык негиздердин катышуусунда жүрүп, (катализатор катарында) башталышында нитроальдегиддик же кетондук группалары бар стиролдун туундуларын пайда кылат.

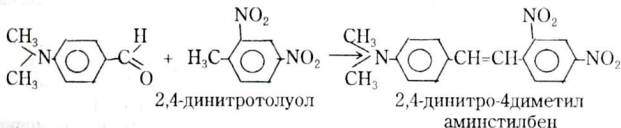


1868-жылы Перкин тарабынан ачылган бензой альдегиди менен уксус ангидриди суусуз натрий ацетатынын катышуусунда конденсация реакциясына кирип, коричной кислотасын пайда кылышы чоң мааниге

ээ болду. Бул реакцияда, ацетат ионунун таасиринде уксус ангидриди карбоанионго айланып, нуклеофильдик кошулуу механизми боюнча альдегидке чабуул жасайт, пайда болгон альдоль андан ары туруктуу продукт коричной кислотасын берет.

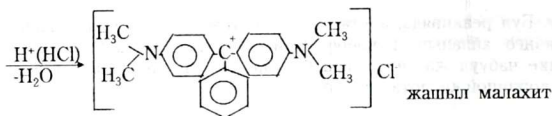


Активдүү метил группасы бар жыпар жыттуу кошулмалар альдегиддер менен аракеттенип, дифенил этилендин туундуларын (стильбенди) пайда кылат:

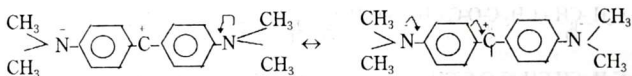


Суусун тартып алуучу заттардын (H₂SO₄) катышуусунда бензой альдегиддин диметил-анилин менен конденсациялаганда реакциянын механизми электрофильдик орун алмашуу боюнча түссүз тетраметил диамино трифенил метандын лейкотуундусун пайда кылат. Пайда болгон затты кычкыл чөйрөдө окистендиргенде жашыл түскө боелгон туз: үчфенилметан боек затты малахит жашылы алынат:

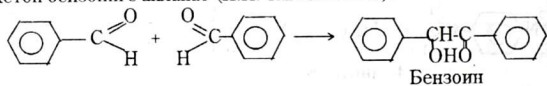




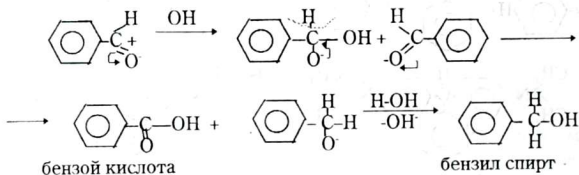
Малахит жашылында жетишпеген электрондор тетраметилди-амино-дифенилметандын молекуласында бардык система боюнча таркалган:



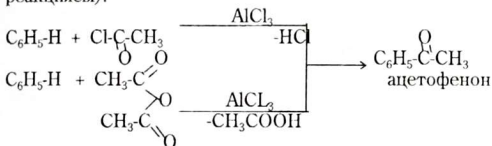
Үчфенилметан боек заттарын синтездөө жолу жана алардын түзүлүшүн аныктоодо көптөгөн илимпоздор, мисалы А. Гофман, Э. Фишер, А. Ганч ж.б. өздөрүнүн изилдөөлөрүн арнаган. Үчфенилметан боек заттары башка белгилүү боек заттарына караганда интенсивдүү түскө ээ болушат, бирок, жарыктын таасирине туруксузураак келишкендиктен текстиль материалдарын боедо жана башка иштерде чектелген абалда колдонулат. Калий цианидинин суудагы эритмесинде бензой альдегиди оксикетон бензоинге айланат (Н.Н. Зинин 1839-ж).



Бензой альдегиди концентрацияланган щелочтун таасиринде окистенүү калыбына келүү реакциясына катышып, бензил спиртин жана бензой кислотасын пайда кылат (С. Канницаро, 1853-ж). Реакциянын механизми ички молекулярдык гидрид ионунун которулушу менен жүрөт. Башталышында гидроксил аниону OH^- альдегидке кошулат, андан ары пайда болгон аниондон гидрид-ион (H^-) ажырап чыгып, башка альдегидке чабуул жасайт. Бул жерде эң жөнөкөй окистенүү-калыбына келүү реакциясы жүрөт: гидрид иондун ажыралышы окистенүү болсо, ал эми анын кошулушу калыбына келүү болот.



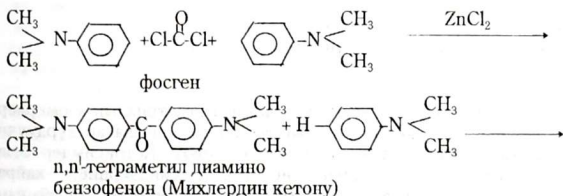
Кетондор. Алынуу жолдору. Кетондорду алууда, көбүнчө жыпар жыттуу углеводороддордун галогеноангидриддери же алифатикалык кислоталардын ангидриддерин суусуз алюминий хлоридинин катышуусунда конденсациялоо жолу колдонулат. (Фридель-Крафтстын реакциясы).

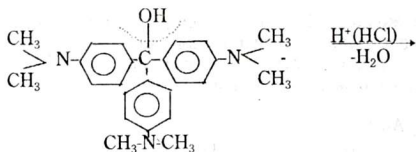


Алюминий хлориди бензолдук углеводороддор, хлорангидриддер же кислотанын ангидриддери менен реакциялык комплексти пайда кылат. AlCl_3 апротондук кислота болгондуктан хлорангидри карбокатионго айландырат, бензолдук шакекчеде р-электрондук булутчалардын тыгыздыгын поляризациялайт. Натыйжада электрофильдик орун алмашуу реакциясына шарт түзөт:

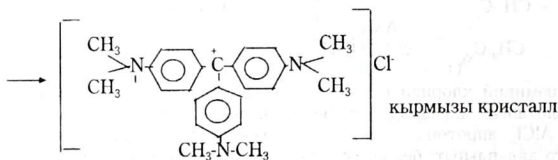


Диметиланилидин фосген менен конденсацияланышынан тетраметилдиамино бензофенонго (Михлердин кетону) айланат. Бул кетон фосфор хлороксинин катышуусунда дагы бир моль диметиланилин менен реакцияга кирип, малахит жашылына окшош боек зат үчфенилметан - кызгымтыл кристаллы алынат:



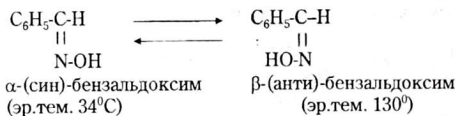


p, n^1, n^{II} -гексаметил үчамино үчфенил карбинол



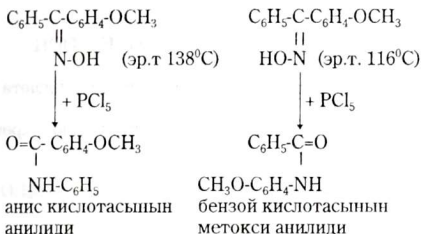
Химиялык касиеттери. Метилфенилкетон же ацетофенон эрүү температурасы 20°C болгон кристалдык зат. Уйку келтирүүчү касиетке ээ болгондуктан мурда медицинада гипнон деген ат менен колдонулган, азыркы кезде башка уйку келтирүүчү дары-дармектер колдонулат. Ошондой эле ацетофенон жагымдуу жытка ээ болгондуктан парфюмерияда колдонулат. Ацетофенондун галогендик кошулмалары - хлорацетофенон $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-CH}_2\text{-Cl}$ жана бром ацетофенон $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-CH}_2\text{-Br}$ кристалдык зат, абдан майдаланган (чаң абалында) абалында көздөн жаш агызат, ошондуктан биринчи дүйнөлүк согушта немецтер ууландыруучу зат-лакриматорлор катарында колдонушкан.

Дифенилкетон же бензофенон эки формада болот: эрүү температурасы 27°C болгон туруксуз жана эрүү температурасы 48°C болгон туруктуу формасы, альдегиддер жана кетондор гидроксилмин менен реакцияланып мейкиндиктеги эки түрдүү оксимдердин син-жана анти-изомерлерин пайда кылат:



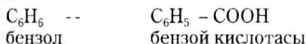
Изомерлердин син жана анти-формалары геометриялык изомерлер болушуп бири-бирине жеңил айланышат, ошого жараша ар түрдүүчө физикалык жана химиялык касиеттерге ээ болот. Кетоксимдер беш хлордуу фосфордун таасиринде кислотанын амиддерине кайра топтоштурулат. Бул реакция 1886-жылы Э.Бекман тарабынан ачылгандыктан Бекмандын кайра топтоштуруу реакциясы деп аталат.

Мисалы, *p*-метоксибензофенондун оксими анис кислотасынын анилидине жана бензой кислотасынын метокси-анилидине айланат:



14. ЖЫПАР ЖЫТТУУ КИСЛОТАЛАР

Жыпар жыттуу кислоталар деп бензол ядросундагы бир же бир нече водород атомдорун карбоксил - COOH группасы менен орун алмашууда алынган кошулмалар аталат. Мисалы, бензол молекуласында водороддун бир атомун карбоксил группасы менен орун алмашса бензой кислотасы алынат:

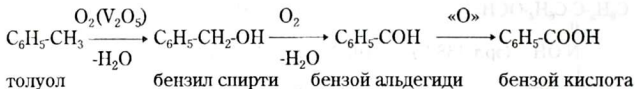


Бензолдук шакекчеде бир карбоксилдик группа болсо бир негиздүү жыпар жыттуу кислоталар деп аталат. Бул кислоталардын колдонуу областы түрдүүчө, макромолекулалык кошулмаларды, боек заттарды, фармацевдик дары-дармектерди, индикаторлорду, люминиформлорду, өсүмдүктөрдүн өсүүсүн жөнгө салуучу заттарды жана гербициддерди алууда баштапкы сырьё катарында колдонулат.

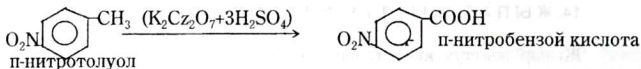
Жыпар жыттуу бир негиздүү карбон кислоталар. Алынуу жолдору. Жыпар жыттуу карбон кислоталар эки жол менен синтезделет: а) капитал чынжыры бар жыпар жыттуу кошулмалардын окистенүүсү же гидролиздениши аркылуу; б) шакекчеге карбоксил группасын кийирүү менен алынат.

1. Жыпар жыттуу кошулмаларды окистендирүү жолу XVII кылымда бензой чайырын бууландыруу жолу менен алынган бензой кислотасын толуолду окистендирүү жолу менен да алынат. Бул реакция эки багытта: а) суюк абалында жана б) газ абалында жүргүзүлөт. Биринчи багытта окистендиргич катарында хром аралашмасы, марганец кычкыл, калийдин суудагы же щелочтогу эритмеси алынат: экинчи багытта абадагы кислороддун катышуусунда катализаторлор ванадийдин беш

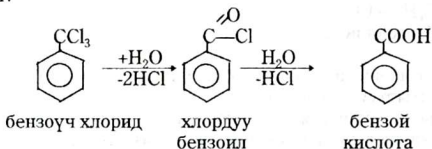
оксиди, хром оксиди, 400°C (V_2O_5) же 140°C (Cr_2O_3) температурада жана $250\text{-}300$ атм басым алдында жүргүзүлөт:



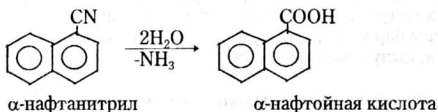
Өнөр жайда нитробензой кислоталарын синтездөөдө хром аралашмалары ийгиликтүү колдонулат:



2. Галогендик копулмаларды гидролиздөө. Бензой үчхлорид жеңил гидролизденип бензой кислотасын пайда кылат. Бирок, реакцияны хлордуу бензоилдин пайда болуу баскычында токтотсо да болот.

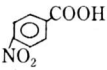
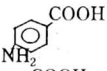



3. Нитрилдерди гидролиздөө. Бул реакция нафталин же антрацен катарындагы карбон кислоталарды алуу үчүн колдонулат.



Физикалык касиеттери. Жыпар жыттуу кислоталар катуу кристалдык заттар төмөнкү гомологдору сууда бир аз эришет жана суу буусу менен бууланат. Спиртте жана эфирде жакшы эришет.

Жыпар жыттуу карбон кислоталарынын физикалык касиеттери

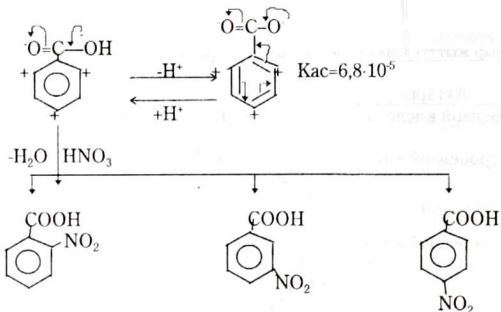
Аттары	Формуласы	Эрүү темпы °C	Ka - 10 ⁵
Бензой кислота	C_6H_5-COOH	122,4	6,5
п-нитробензой кислота		240,0	41,0
п-аминобензой кислота		187,0	1,2
α-нафтой кислота		160,0	20,4

Химиялык касиеттери. 1. Карбоксил группасына реакциялар: Чектүү бир негиздүү карбон кислоталардын карбоксил группасына болгон бардык реакциялар бензолдук кислоталарга да туура келет. Жыпар жыттуу кислоталар чектүү кислоталарга караганда диссоциация даражасы жогору башкача айтканда күчтүү кислоталарга кирет. Чектүү кислоталар сыяктуу жыпар жыттуу кислоталардын карбоксил группасына карата төмөнкү кошулмаларды берет:

- туздар, мисалы : $C_6H_5-COONa$ -бензой кычкыл натрий;
- татаал эфирлер, $C_6H_5-COOC_2H_5$ бензойно этил эфири;
- галогеноангиддери, C_6H_5-COCl -хлордуу бензоил же бензоилхлориди,
- ангидриддерди (C_6H_5-CO)₂O- бензой ангидриди;
- аминдерди, мисалы $C_6H_5-CONH_2$ - бензамиди.

Мына ушул кошулмалардын баарын чектүү кислоталардагыдай эле жолдор менен алынат.

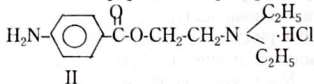
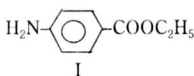
2. Бензол ядросундагы орун алмашуу реакциясы. Карбоксил группасы бензолдук шакекченин орто жана пара-абалдарында электрондук булутчалардын тыгыздыгын азайтат, бирок анын электрофильдик касиети нитро-, нитрил-, альдегид, кетон-сульфогруппаларына караганда начар болот. Себеби карбоксил группасында электрофильдик карбонил CO группасы менен нуклеофильдик OH-группасынын ортосунда ички аралык аркеттенүүсү себепчи болот. Кислород атомундагы ашыкча электрондорго караганда кислороддун терс заряды кыймылдуурак келет, ошондуктан аниондогу карбониддик калдык бензолдук ядродогу р-электрондор менен эмес, а кислороддогу, р-электрондор менен күчтүү аракетте болот:



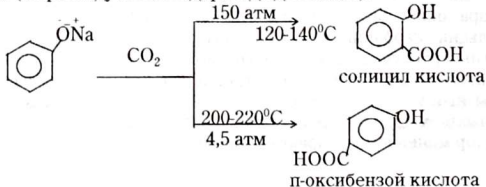
О-нитробензой кислота м-нитробензой кислота п-нитробензой кислота

Бензой кислотасын нитрлөөдө негизинен мета-нитробензой кислотасы алынат. Жыпар жыттуу кислоталдардын кислоталык күчү ядрого электрофильдик орун басарларды киргизген сайын күчөйт, себеби -ОН группасындагы, кислород-водород байланышы начарлайт.

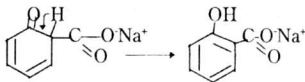
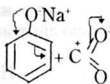
Аминокислоталары. Аминокислоталарынын ичинен эң керектүүлөрү орто жана пара изомерлери. О-Аминобензой (антранил кислота) боек заттарды мисалы индиго боегун синтездөөдө баштапкы сырьё болот. п-Аминобензой кислотасы сууда эрүүчү витаминдердин группасына кирип, оорутбоочу заттарды (анестездик) синтездөөдө баштапкы сырьё катарында колдонулат, мисалы, анестезин аминобензой кислотасынын этил эфири (I) новокаин - диетиламиноэтил эфиринин хлоргидраты (II).



Оксикислоталары. Салицил кислотасы (О-оксibenзой кислота) Кальбенин реакциясы боюнча жогорук температурада басым алдында фенолят нитрийге углероддун кош оксидин таасир этүүдөн алынат. Жогорку температура төмөнкү басымда - п-оксibenзой кислотасы алынат (п-крезолду окистендиргенде да алынат).

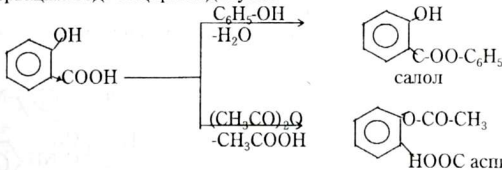


Кольбенин реакциясы механизми боюнча электрофильдик орун алмашууга кирет:

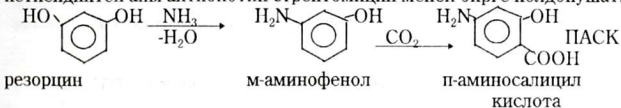


аралык комплекс

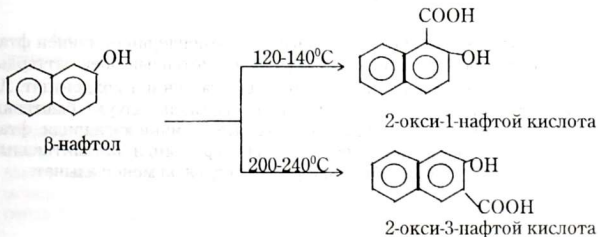
Салицил кислотасы кеңири белгилүү болгон дары заты -салолду (салицил кислотасынын фенил эфирин аспиринди) салицил кислотасынын кычкыл эфирин алууда, жашылчаларды консервациялоодо кеңири кодонулат.



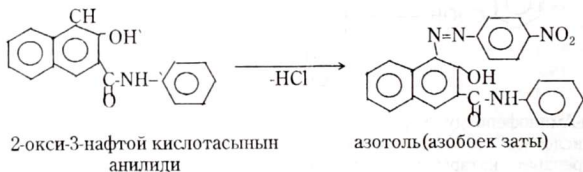
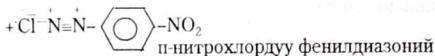
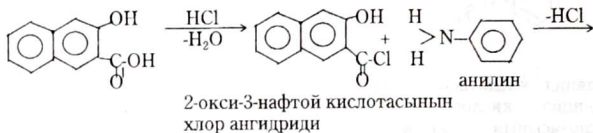
m-Аминофенолду карбилдөө жолу менен алынуучу p-аминосалицил кислотасы 1946-жылдан бери учук оорусуна каршы эффективдүү препарат катарында колдонулап келген, организмден тез жуулуп кеткендиктен аны антибиотик стрептомицин менен бирге колдонушат:



Оксинафтой кислоталары. Кальбенин реакциясы нафталин катарындагы оксикислоталарды синтездөө үчүн да колдонулат.



2-окси, 3-нафтой кислотасы жыпар жыттуу аминдер менен ацилдик кошулмаларды - анилиддерди азотолдорду пайда кылат. Согаында -CO-NH группасы болгон азотолдор текстиль өнөр жайында муздук бое жолу менен 70 процент кездемелер боелот. Бул азобоек заттары жогорку сапаттуулугу жана эң кооз ар түрдүү түстөрү менен өзгөчө айырмаланат:



14.1. Жыпар жыттуу эки негиздүү карбон кислоталары

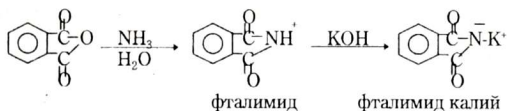
Бензол дикарбон кислоталарынын үч изомери белгилүү:



Бензол дикарбон кислоталарынын үч изомерлеринин ичинен фтал кислотасы глифталдык чайырларды, үч фенилметандык боек заттарды, индикаторлорду, α -аминокислоталарды алууда кеңири колдонулат. Ал эми терефтал кислотасы синтездик була лавсанды алууда баштапкы сырьё болуп саналат. Фтал кислотасы жыштырууда ички ангидриди фтал ангидридине жеңил айланат, өнөр жайда нафталинди каталитикалык окстендирүү аркылуу газ абалында үзгүлтүксүз жол менен алынат:

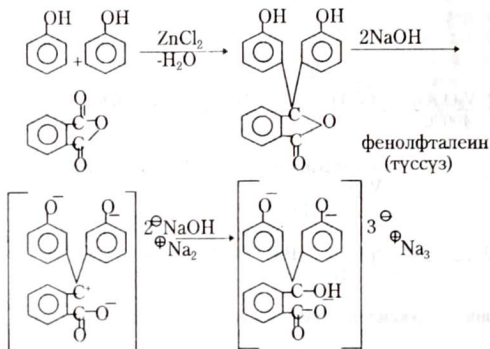


Фтал кислотасын терең окистендируүдө малеин кислотасына, андан ары малеин ангидридине айланат. Суюк абалында о-оксилолду окистендиргенде да фтал кислотасына жана фтал ангидридине айланат. Балкыш эриген фтал ангидриди аркылуу кургак амиакты таасир эткенде (өнөр жайлык синтез жолу) же ага амиактын суудагы эритмесин кошкондо (лабораториялык жол) фталамид алынат. Фталамиддин молекуласында амид группасындагы водород атому карбонил группасындагы ашыкча π -электрондор менен аракетте болгондуктан кычкыл касиетке ээ болуп негиздер менен реакцияга кирип туздарды пайда кылат:



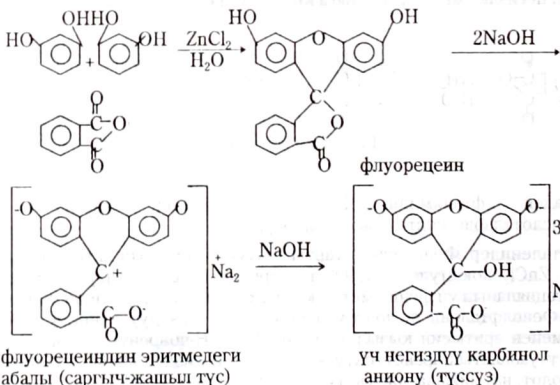
Калий фталимидаи Габриелдин методу боюнча α -аминокислоталарды синтездөөдө колдонулат.

Фталенидер. Фенол сууну тартып алуучу заттардын катышуусунда мисалы ZnCl_2 коюлтулган H_2SO_4 таасиринде фтал ангаидриди менен конденсацияланып үч фенил метан кошулмасын - фенолфталениди пайда кылат. Фенолфталенин щелочтуу чөйрөдө эки заряддуу анионду пайда кылуу менен эритмени кызыл түскө боейт, pH -чөйрөнүн жогорулашы менен тутумдаштык аракеттенүү жоюлуп, үч негиздүү карбинол аниону пайда болот, натыйжада эритме түссүздөнөт;

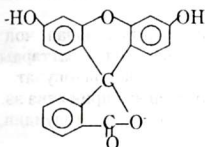


фенолфталеиндин эритмедеги абалы (кызыл түс) үч негиздүү анион карбинол (түссүз)

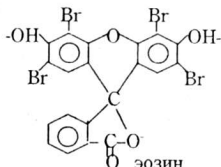
Фтал ангидриди эки атомду фенолдор резорцин менен да конденсация реакциясына кирип, үч фенил метан кошулмасы - флуоресценди пайда кылат. Флуоресцен да фенолфталеин сыяктуу щелочтук индикатор болуп саналат, щелочту чөйрөдө саргыч жашыл түстү берет. Фенолфталеин менен флуоресцендин түсүнүн өзгөрүшү рН-8,2-10,0 аралыгында жатат, лабораторияда ацидометрдик анализде щелочтук индикаторлор катарында колдонулат.



Флуорецеинге бромду таасир эткенде кызыл түстөгү эозин боек заты алынат:



флуорецеин



15. ЖЫПАР ЖЫТТУУ АМИНДЕР

Жыпар жыттуу аминдер да чектүү аминдер сыяктуу аммиактын туундуусу катарында каралат. Эгерде аммиактын молекуласынан бир водород атому фенил радикалы - C_6H_5 менен орун алмашса, биринчилик амин-фениламин алынат. Эки водород атому алмашса, экинчилик амин дифениламин, үчүнчүсү алмашса амин-үчфениламин алынат:



фениламин

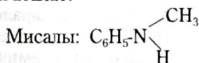


дифениламин

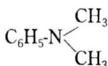


үчфениламин

Эгерде аминдер молекуласында фенил радикалынан башка да углеводороддук алкил радикалдар болсо, бул аминдер аралаш аминдер деп аталат.



метил-фенил амин
(метил анилин)



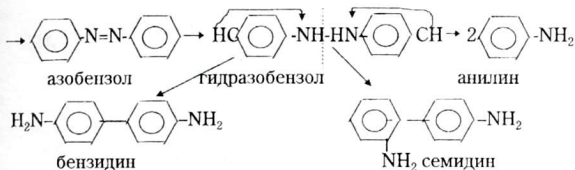
диметил-фенил амин
(диметил анилин)

Көптөгөн аминдер алынышы жана түзүлүштөрү боюнча төмөнкүчө айырмаланат:

а) амин группасындагы водород атомдорунун алкил же арил группалары менен алмашуусу;

б) бензолдук ядронун башка калдыктар, Мисалы: нафталиндик калдык менен;

в) бензолдук шакекчеге ар түрдүү орун басарларды, Мисалы: галогендерди, сульфо- жана нитрогруппаларды кийрүү менен алынган кошулмалар.



(бензидин кайра топтоштуруу реакциясы)

(семидин кайра топтоштуруу реакциясы)

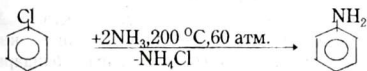
Бензол ядросунда турган галогендер абдан кыйынчылык менен амин группасына алмашат, бирок шакекчеде галоген атомуна салыштырмалуу орто жана пара - абалдарында нитрогруппасы турган, болсо, анда галоген атомунун амин группасына алмашуу реакциясы абдан жеңил өтөт.



2,4-динитрохлорбензол
(эрүү темпер-сы 187°C)

2,4-динитроанилин
(эрүү темпер-сы 187°C)

Жез катализаторунун катышуусунда басым астында хлорбензолго аммиакты таасир эткенде 90% анилин алынат. Бул реакцияны 1870- жылы А.Н.Энгельгарт жана П.А.Лачиновдор ачкан.

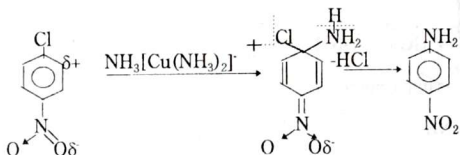


хлорбензол

анилин

Аминдөө реакциясынын механизми шакекченин пара-абалындагы нитрогруппанын ядрого тийгизген таасиринин негизинде р- электрондук булутчалардын агымы бензолдук ядродон нитрогруппасын көздөй багытталган.

Натыйжада шакекчедеги хлор атому менен байланышкан углерод атомунда электрондук булутчалардын тыгыздыгы сейректелип, ал жерге өзүнүн ашыкча р-электрону менен аммиактын нуклеофильдик чабуулу башталат. Ал эми комплекстүү катиондук катализатор жез аммиакатынын катышуусу хлор атомунун кыймылдуулугун тездетет



аралык комплекс п-нитроанилин

Физикалык касиеттери. Жыпар жыттуу аминдер сууда начар эрүүчү суюк же кристаллдык заттар, молекулада амин группасынын өсүшү менен сууда эригичтиги өсөт. Ди-, үчаминдер сууда жакшы эришет

15.1-таблица

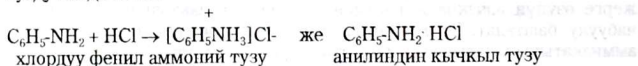
Жыпар жыттуу аминдердин физикалык касиеттери

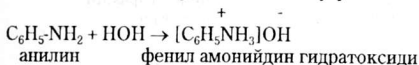
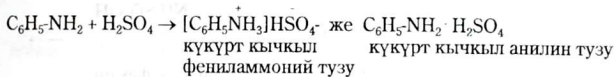
Аттары	Формуласы	Эрүү тем-сы С°	Кайноо тем. С°	тыгыздыгы (d г/см ³)
Анилин		-6,2	184,4	1,002
о-фенилен диамин		102,0	252	1,135
м-фенилен диамин		62,8	287	1,395
п-фенилен диамин		139,7	267	—

Химиялык касиеттери. Аминдердин химиялык касиеттери реакциянын эки түрү менен мүнөздөлөт:

- шакечедеги водород атомдорунун алмашуу реакциясы;
- амин группасы менен болгон реакциясы.

Ушул реакциялардын мүнөзү аминдердин түзүлүшүн аныктайт. Амин группасындагы азоттун ашыкча р-электрондору ядрону көздөй жылышкан абалда болуп, шакеченин орто- жана пара абалдарында электрондук булутчалардын тыгыздыгы мета - абалына караганда көп болот. Ошондуктан, азотко негиздик касиетти берген ашыкча электрондор бензолдук ядрого тартылып кеткендиктен анилин чектүү аминдерге караганда начар негиздик касиетке ээ болот. Мисалы: анилинин суудагы эритмесине кызыл лакмус кагазын салганда ал ак-көк түскө боелбойт, бул болсо анилинин абдан начар негиз экендигин далилдейт. Ошондой болсо да, анилинин суудагы эритмесине коюлтулган туз же күкүрт кислоталарын кошкондо кристаллдык чөкмө, тузду пайда кылат

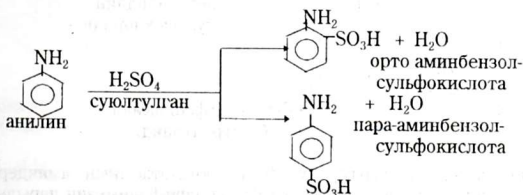




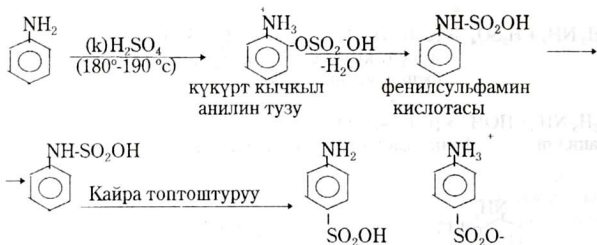
п-электрондордун тыгыздыгы

Каптал чынжырда амин группасы бар жышар жыттуу аминдер. Мисалы: бензил амин $C_6H_5-CH_2-NH_2$ химиялык касиети боюнча чектүү алифатик аминдерден эч кандай айрымаланбайт. Демек, амин группасы шакекчесиз аминдерден эч кандай айрымаланбайт. Демек, амин группасы шакекчеден канчалык алыс турса, негиздик касиети ошончолук кучтуу болот. Азот менен байланышпаган бензолдук ядро амин группасына таасири абдан аз же жокко эсе болот. Ошондуктан бензил амин аммиак жыттанып, сууда жакшы эрийт.

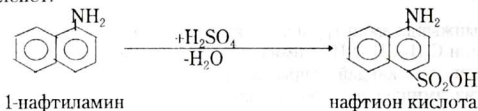
Сульфирлөө реакциясы. Бул реакциянын жардамында ар түрдүү боек заттар, дарылык сульфамиддик препараттар менен аминосульфокислоталар алынат. Сульфирлөө реакциянын жүрүшү аминдин жана күкүрт кислотасынын молекулярдык катышына жана концентрациясына көз каранды болот. Анилинди көбүрөөк суюлтулган күкүрт кислотасы менен сульфирлегенде орто жана пара анилинсульфокислоталарынын аралашмасы алынат.



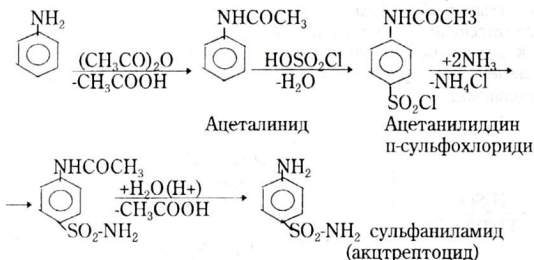
Ал эми анилинди молекулярдык сандагы концентрацияланган күкүрт кислотасы менен сульфирлегенде анилиндин күкүрт кычкыл тузу алынат, жылытууда ($180^{\circ}190^{\circ}C$) п-аминсульфокислотасына кайра топтоштурулуп, сульфанил кислотасы пайда болот.



Ушул эле механизм боюнча 1-нафтиламин нафтион кислотасына сульфирленет.

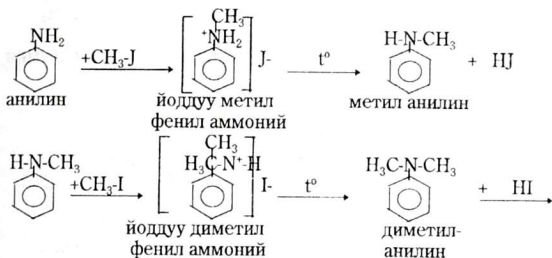


1934-жылы Г.Домаг сульфанил кислотасынын амиди бактерицид-дик касиетке ээ экендигин ачкандан кийин сульфанил кислотасы медицинада чоң мааниге ээ боло баштады. Сульфанил кислотасынын амиди - ак стрептоцид төмөнкүчө синтезделет.

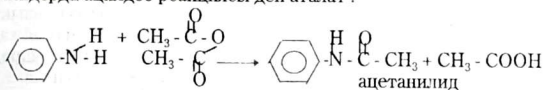


Жүздөн ашык ар түрдүү сульфанид кислотасынын аминдери, мисалы сульфидин, дисульфон, норсульфазол, сульфодимезин дарылык препараттар, түрдүү ооруларды - перитонит, превитонил ооруларын айыктырууда медицинада чоң колдонууга ээ болот.

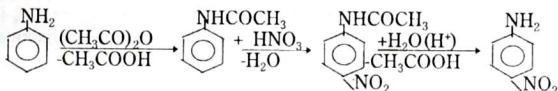
Аминдер галогеноалкандар менен реакцияга кирип, амин группасындагы водород атомдору углеводороддук алкилдер менен орун алмашат. Бул реакция аминдерди алкилдөө реакциясы деп аталат.



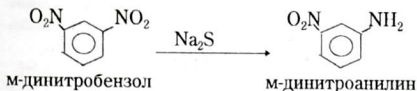
Ошондой эле аминдер кислотанын ангидриддери, хлороангидриддери менен аракеттенишип анилддерди пайда кылышат. Бул реакция аминдерди ацилдөө реакциясы деп аталат.



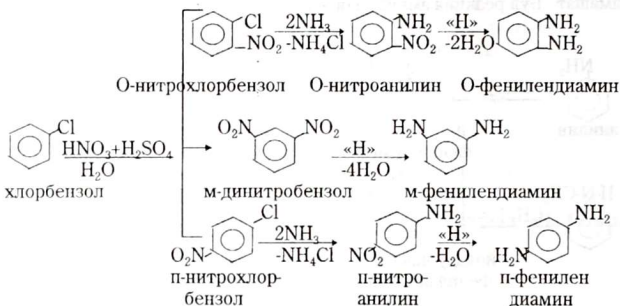
Нитрлөө реакциясы. Анилинди нитрлөө реакциясынын алдында азот кислотасынын окстендиргич касиетинен сакташ үчүн амин группасындагы водород атомун жеңил гидролизденүүчү ацил группасы $-\text{CO}-\text{CH}_3$ менен алмаштырылат.



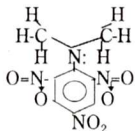
p - нитроанилин азобоек заттарын синтездөөдө негизги аралык продукт болуп саналат. Мисалы, нитроанилин, динитробензолду натрий сульфиди менен калыбына келтирүү реакциясы аркылуу алынат.



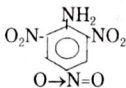
Диамино кошулмалар. Бензолдук катардагы диаминдерди синтездөөдө, мисалы: о-, м-, п- диамино бензолдор же фенил диаминдер төмөкү схема боюнча алынат.



Амин группасынын реакцияга кириши азот атомунун ашыкча электрондорунун катышуусу менен жүргүзүлөт. Эгерде бензолдук ядродо нуклеофильдик орун басарлар бар болсо алар азоттун ашыкча электрондорун ядро менен аракеттенүүсүн кыйындатат да натыйжада аминдин негиздик касиетин күчөтөт. Ал эми бензолдук ядродо электрофилдик орун басарлар бар болсо тескерисинче, азоттун ашыкча электрондору менен ядронун өз ара аракеттенүүсүнө шарт түзүлөт да, натыйжада аминдин негиздик касиети азаят. Аминдердин копланардуулугунун бузулушу амин группасын ядро менен аракеттенүүсүн начарлатат, акырында аминдин негиздик касиети күчөйт. Мисалы: 2-4-6-үч нитродиметиланилиндин молекуласында нитро группалар диметил-амин группаларын жаап салгандыктан диметил амин группасы $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ молекуланын тегиздигине чыгып кетет, ошондуктан 2-4-6-үчнитродиметиланилиндин негиздик күчү 2-4-6-үчнитроанилиндикинен жогору болот.



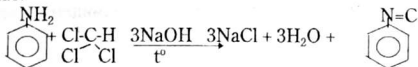
2,4,6-үчнитродиметиланилин



2,4,6-үчнитроанилин

Изонитрилдердин алынышы. Чектүү аминдер сыяктуу эле жыпар жыттуу аминдерди щелочтун спирттеги эритмеси менен жылытуу

аркылуу хлороформду кошкондо тумчуктургуч жыты бар зат-изонитрил алынат.

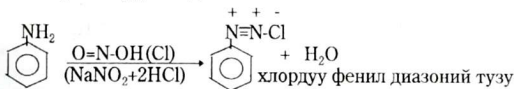


анилин хлороформ

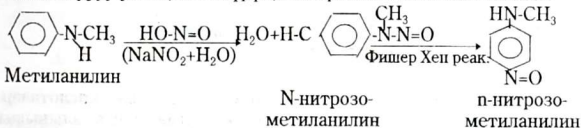
фенил изонитрил

Фармацевдик практикада бул реакция биринчилик аминдерди аныктоодо кеңири колдонулат.

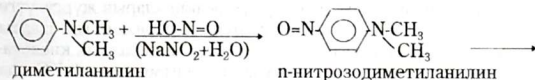
Аминдердин азоттуу кислота менен реакциясы. Азоттуу кислота эркин түрдө жашабайт, ал эритмеде гана болушу мүмкүн. Металлдардын нитриддерин сууда эриткенде азоттуу кислота пайда болот. Эритмеде нитрозония ($\text{N}^+=\text{O}$), нитрозацидий ($\text{H}_2\text{O}^+\text{NO}$) азоттуу кислотаныны ангидриди ($\text{O}_2\text{N}-\text{NO}$) болот. Эгерде реакция галогеноводород кислоталарынын катышуусунда жүрсө галогенонитрозил (NO -галоген) группалары болот. Бул бөлүкчөлөрдүн бардыгы эритмеде тең салмактуулук абалында болуп, жыпар жыттуу аминдер менен реакцияга киришет. Биринчилик аминдер азоттуу кислота менен реакцияга кирип, диазокошулмаларды пайда кылат.

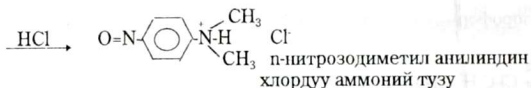


Экинчилик аминдер азоттуу кислота менен N-нитрозокошулмаларды пайда кылат: метиланилин азоттуу кислота менен аракеттенип N-нитрозометил анилинге айланат, андан ары туз кислотасынын щелочтогу эритмеси аркылуу жылытканда Фишер-Хептин кайра топтоштуруу реакциясы жүрүп, п-нитрозометиланилин алынат.

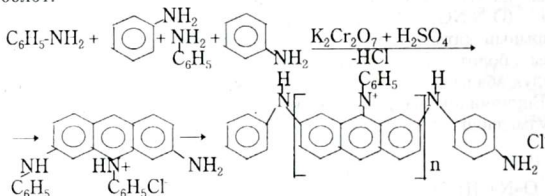


Үчүнчүлүк аминдер азоттуу кислота менен нитрозокошулмаларды пайда кылбайт. Нитрозогруппа бензолдук шакекченин үчүнчүлүк амин группасына салыштырмалуу п-абалына жайланышат. Мисалы: диметиланилин азоттуу кислота менен жашыл түстөгү п-нитрозодиметиланилинди пайда кылат, ал эми анын тузу күрөң түстө болот.





Окистенүү реакциясы. Жыпар жыттуу аминдер окистенүү реакциясына жеңил кирет. Анилин абадагы кислород менен окистенип, сары жана кызыл күрөң түскө айланат. Анилинди хром аралашмасы менен жылытканда кара жашыл түстөгү боек заты эмаральдин алынат. Жылытууну андан ары улантканда кара түстөгү анилин боегу алынат. Кара анилин боегунун түзүлүшү төмөнкүдөй феназиндик структурага ээ болот.



Анилин жана анын кошулмалары химиялык өнөр жайлардын эң маанилүү продукталарынын бири. Анилин көп сандаган анилин боекторун алуу үчүн алгачкы зат болуп саналат. Ал маанилүү дарылык заттарды мисалы: сульфаниламид препараттарынын, жарылыгыч заттарды, жогорку молекулалуу кошулмаларды алууда пайдаланылат.

16. ЖЫПАР ЖЫТТУУ ДИАЗО ЖАНА АЗОКОШУЛМАЛАР

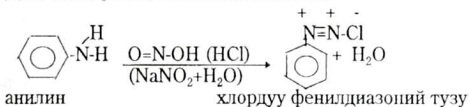
Биринчилик аминдерге нитриддердин минералдык кислоталардагы аралашмасын таасир этүүдөн диазо кошулмалардын алынышы диазоттоо реакциясы деп аталат. Бул кызыктуу реакция 1858-жылы А.Кольбенин лабораториясында иштеген студент П.Грисс тарабынан ачылган, мааниси боюнча бул реакция атактуу Зининдин реакциясы менен бирдей мааниге ээ болуп, органикалык химияда диазокошулмалардын жана азобоек заттардын химиясы деген чоң бөлүмдүн пайда болушуна алып келди. Диазоттоо реакциясы органикалык химияда синтездик жаңы методдордун жүргүзүлүшүнө, мисалы: диазогрушасынын жардамында алмашуу жана азобиригүү реакцияларын жүргүзүүгө жол ачты. Диазоттоо реакциясын жүргүзүүнүн эксперименттик шарты абдан жөнөкөй. Составында ашыгырак (2-5-3-моль) минералдык кислота-сы бар биринчилик аминдердин суудагы эритмесине 0-5°C да

аралаштыруу менен молекулярдык сандагы натрий нитридинин суудагы эритмесин кошууда диазокошулмалар алынат. Эритмеде минералдык кислотанын ашыгырак санда болушу:

- эритмеде аминдердин эрий турган туздарынын жана,
- диазоттоочу агенттердин пайда болушу үчүн зарыл;

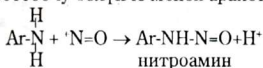
Диазотто реакциясында натрий нитридин эсептелген санда гана алуу керек. Себеби, диазоттоо реакциясы сандык өлчөмдө өтө так жүрөт. Диазоттоочу агенттердин көп санда болушу реакциянын продуктына терс таасирин тийгизет. Диазоттоо реакциясынын төмөнкү температурада жүрүшү, диазоттоочу заттардын эригичтигин жогорулатып, нитроздук газдардын бөлүнүп чыгуусун басаңдатат. Ошондой эле термолабилдүү диазокошулмалардын туруктуулугун арттырат.

Диазоттоо реакциясынын механизми.

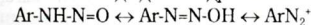


Металлдардын нитриддери минералдык кислоталар менен аракеттенүүсүндө чөйрөнүн кислоталуулугунда жана кислотанын жаратылышына көз каранды болгон татаал тең салмактуулук пайда болот. Эритмеде нитрозоний, азоттуу ангидрид жана азоттуу кислота бар. Бул бөлүкчөлөрдүн бардыгы аминди диазоттоого жөндөмдүү, бирок бул бөлүкчөлөрдүн диазоттоо күчү солдон оңду карай төмөндөйт. мисалы: нитрозоний ион $^+\text{N}=\text{O}$, нитрозоацидий - ион $\text{H}_2\text{O}^+\text{-N}=\text{O}$ азоттуу ангидрид $\text{O}_2\text{N-N}=\text{O}$, азоттуу кислота $\text{HO-N}=\text{O}$

1964-жылы Б.А.Порай-Кошицтин көрсөтүүсү боюнча аминдик диазоттоочу бөлүкчө менен аракеттенүүсү төмөнкүчө:



Эритмедеги нитрозоаминдик форма кайра топтоштуруу реакциясынын негизинде диазогидратка жана диазокатионго айланып турат.



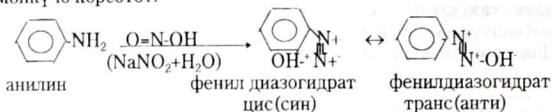
нитрозоамин диазо диазокатион
гидрат

Диазокошулмалардын түзүлүшү. Диазокошулмалардын түзүлүшү боюнча талаш-тартыштар узак убакка чейин созулуп келген. Бул дискуссияга көрүнүктүү окумуштуулар К. Бломстранд, Э. Бамбергер, А.Ганч жана башкалар катышкан. Азыркы кезде, окумуштуулардын туура деп эсептешкен идеялары боюнча эритмеде кислоталык - негиздик жана таутомериялык тең салмактуулуктагы диазо кошулмаларынын бир

нече формалары жашайт. Диазо катион формасында азоттун эки атомунда оң -заряддар бөлүштүрүлгөн, бирок бензолдук ядрого жакын турган азот атомуна оң заряд четки атомго караганда көбүрөөк бөлүштүрүлгөн. Күчтүү апротондук кислота болуп саналган диазо катиондун түзүлүшү төмөнкүчө:



Электрофильдик орун басарлардын ичинен диазокатион группасы эң күчтүү группа болуп саналат, Тең салмактуулук абалындагы диазокошулмаларда цис жана транс формалардын болушун А. Ганч төмөнкүчө көрсөтөт.



Мейкиндиктеги изомерлерин эсепке албаганда диазокошулмалардын эритмедеги кислоталык-негиздик жана таутомердик абалы төмөнкү схема менен көрсөтүлөт.

+ +



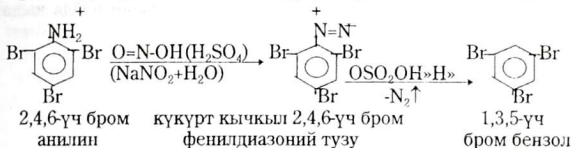
Диазокатион диазогидрат диазокатион нитрозоамин

Эритмедеги диазокошулмалар: а) тең салмактуулук абалы менен; б) жылуулукка туруксуздугу менен; в) диазокошулмалардын кээ бир формаларынын; мисалы: диазокатиондун химиялык жактан жогорку активдүүлүгү менен айырмаланат. Диазокатион бөлүкчөсү азобиригүү реакциясына катышуучу бирден бир бөлүкчө. Диазокошулмалардын түзүлүшү төмөндөгү азыркы теориялар физикалык-химиялык изилдөө методдорун, мисалы: потенциометрдик титрлөө, ультракызыл жана инфракызыл спектроскопия методдорунун кеңири колдонуу менен аныкталды.

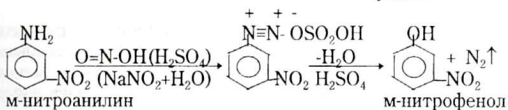
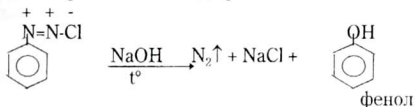
Химиялык касиеттери. Диазокошулмалар химиялык касиети боюнча үч түрдүү реакцияларга катышат: а) азоттуу бөлүп чыгаруу менен жүргөн реакция; б) азотту бөлүп чыгарбоо менен жүргөн реакция; в) азобиригүү реакциясы.

1. Азоттуу бөлүп чыгаруу менен жүргөн диазогруппасынын алмашуу реакциясы. Бул реакция көптөгөн атом жана атомдор группаларын водород, галоген, нитро, -сульфо, -нитрил группаларын диазогруппасына алмашууга мүмкүнчүлүк берет. Бул реакциянын жардамы менен бензолдук ядрого түздөн-түз киргизүүгө мүмкүн болбогон ар кандай орун басарларга реакция жүргүзүүгө шарт түзөт. Концентрацияланган күкүрт кислотасынын катышуусунда жыпар жыттуу аминдин спирттеги эритмесине патрий нитридин кошуу

жылытканда диазогруппасы водород атому менен орун алмашат. Бул жерде альдегидке чейин окистенүүчү спирт калыбына келтиргич болот.

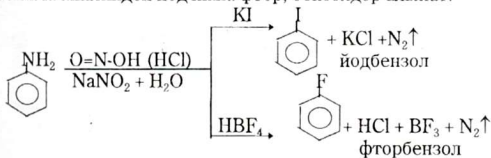


Түздөн-түз 1,3,5-үч бром бензолду бромдоо реакциясы менен алууга мүмкүн эмес. Диазогруппанын гидроксид менен алмашуу реакциясы хлордуу фенил диазоний тузунун эритмесин щелоч менен аралаштырып жылытканда фенол алынат.

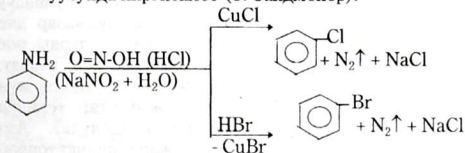


Фенолду нитрлөөдө м-нитрофенол алынбайт

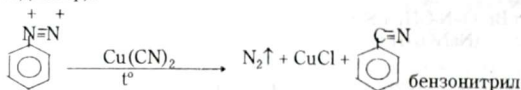
Диазогруппанын галоген менен алмашуу реакциясы. Бул метод боюнча анилинден йод жана фтор, бензолдор алынат.



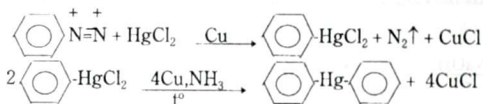
Хлор жана бром атомдору бензолдук ядрого бир валенттүү жездин туздары жана ашыкча сандагы галогеноводород кислоталардын катышуусунда киргизилет (Т. Зандмейер).



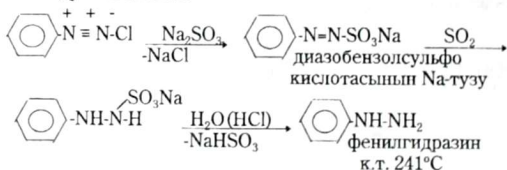
Щелочтуу чөйрөдө жылытуу аркылуу хлордуу фенилдиазоний тузу жездин цианиди менен реакцияга кирип, бензонитрилди пайда кылат (Т.Зандмейер).



1929-жылы А.И. Несмеянов хлордуу фенилдиазоний тузуна хлордуу сымапты жез катализаторлорунун катышуусунда жылытканда хлордуу фенил-сымапты алган. Пайда болгон кошулманы ашык сандагы жез жана кургак аммиакты таасир эткенде толук сымап органикалык кошулма алынган.

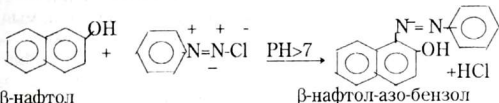
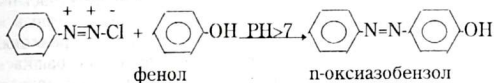


Азотту бөлүп чыгарбоо менен жүргөн реакция. Фенил гидразинди алуунун жеңил препараттык жолуна диазокошулмаларды калыбына келтирүү болуп саналат. Диазокошулмалар натрий сульфиди менен реакцияга кирип, диазобензолсульфокислотасынын натрий тузун пайда кылат. Пайда болгон кошулманы күкүртүү ангидрид менен калыбына келтирип, туз кислотасынын катышуусунда гидролиздегенде фенилгидразин алынат.

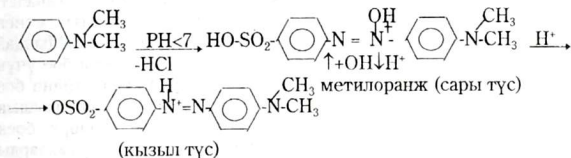
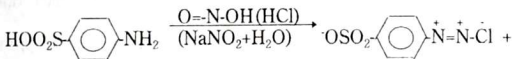


Азобиригүү реакциясы. Диазо кошулмалардын бардык реакцияларынын ичинен бул реакция чоң мааниге ээ. Диазокошулмалар составында кыймылдуу водород атому бар, метилен, метил группалуу фенолдор, аминдер менен реакцияга киргенде азо кошулмалар деп аталган түстүү боек заттары алынат. Кандайдыр материалдарды бое ишинде колдонуучу азо кошулмалар азобоек заттары деп аталат. Азобоек заттары ар түрдүү материалдарды, кездемелерди, (пахта, жүн жана синтездик материалдар) пластмасса, резина, жыгачтар, терилер жана тамак-азыктарын бое иштеринде кеңири колдонулат. Азо кошулмалар лактар, полиграфиялык боек заттар жана индикаторлор катарында колдонулат. Азо боек заттары азо бензолдун туундусу

катарынада каралуучу (составында азо группасы -N=N- болгондуктан) синтездик боек заттардын ичинен эң арзаны жана кеңири таралган боек заттардан болуп саналат. Азо биригүү реакциясы комнаттык температурада фенолдор щелочтуу чөйрөдө, аминдер менен кычкыл чөйрөдө жүргүзүлөт.



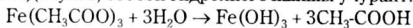
Индикаторлор метилоранж жана конго кызыл төмөнкүчө алынат.



Боек заттар жана боенуу жолдору. Тигил же бул материалдарды бое үчүн колдонулган интенсивдүү түскө ээ болгон органикалык кошулмалар боек заттар деп аталат. Боек зат деген термин 1908-жылы академик А.Е. Порай - Кошиц тарабынан киргизилген. Боек заты болуш үчүн материалдар боелгондон кийин жууганда кетпесе боек зат деп

аталат. Боек затынын кездемеге жана башка материалдарга жабылышы (же биригиши) жалаң гана боек затынын химиялык түзүлүшүнө байланыштуу болбостон, кездеменин же материалдын жаратылышына да көз каранды болот. Мисалы: жүн жана табигый жибек протеиндер болушун, амфотердик касиетке ээ болушкандыктан (молекуласынын составында негиздик жана кислоталык группалар болот) кислоталык же негиздик касиетке ээ болгон боек заттары менен түздөн-түз реакцияга киришет. Пахта жана жасалма шелк (ацетаттык шелкдон башкасы) углеводдор болгондуктан, нейтралдык касиетке ээ болушун, кислоталык да, негиздик да боек заттары менен кошулушбайт. Ошондуктан, мындай касиетке ээ болгон материалдарды бое үчүн боелуучу жана боек затынын молекулаларынын бириктирүү (фиксациялоочу) үчүнчү бир зат данакер талап кылынат. Мына ошол бириктирүүчү-данакер заты протравдык заттар деп аталат. Протравдык заттарга оор металлдардын туздары мисалы: темирдин ацетаты кирет. Өндүрүштө боюнун төмөнкүдөй түрлөрү колдонулат. 1)Субстантивдик (түздөн-түз бое жолу). 2)Протравдык жол. 3)Муздук жол. 4)Кубдук жол.

Субстантивдик жолго химиялык касиети боюнча амфотердик түзүлүштөгү материалдардын кислоталык же негиздик касиетке ээ болуучу боек заттары менен түздөн-түз боелушу болуп саналат. Кездемелерди протравдык жол менен боедо боек заты менен материалдын молекулаларын данакерлөө үчүн зат кошулат. Мындай заттар протравалар деп аталат. Пахтадан жасалган кездемени бое үчүн эң мурда темир ацетатынын эритмесине салып туруп андан кийин бое ваннасына ташташат. Мында оор металлдардын иондору протравалык касиетке ээ болушкандыктан темирдин кездемедеги иондору боек затынын молекулалары менен комплекстик туруктуу кошулмаларды пайда кылып натыйжада кездеме боек затын жакшы ичкен болот. Протрава катарында оор металлдардын ацетатдары, хлориддери колдонулат, себеби гидролизге жакшы учурайт.



темир ацетаты.

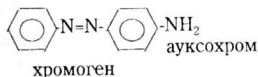
Муздук жол боюнча материалдарды бое ишинде комнаттык температурада диазокошулмаларга аминдерди же фенолдорду таасир этүү менен эритмеде азобиригүү реакцияларын жүргүзүшөт, натыйжада азобоек заттары алынып, ага материалдар боелот.

Кубдук бое кезинде сууда эриген, калыбына келтирилген тузсуз боек заты (лейкокошулма) менен кездеме боелуп, абада кургатылганда, окистенүү реакциясынын натыйжасында кездемеде эрибеген боек заты пайда болот.

Бул бое процесси кубдук бое жолу деп аталып, окистенүү калыбына келүү реакциясына негизделген. Түстүн пайда болушу боюнча жалпы теориялык маалыматтарда органикалык заттардын тусу молекулаларынын каныкпагандыгына жана калыбына келүүгө жөндөмдүү болгон составында нитрогруппаларынын болору жөнүндө

1864-жылы А.М. Бутлеров айткан болчу. 1876-жылы А.М. Бутлеровдун көз карашын андан ары улантып, П.П.Алексеев түскө ээ болгон кошулмалардын составында нитрозо, азогруппаларынан башка да гидроксил жана аминогруппалары катышарын көрсөтөт. Бул орус химиктеринин түс боюнча идеаларын немец окумуштуусу О. Витт тарабынан жалпыланып 1876-жылы түстөрдүн хромофордук - ауксохромдук теориясы деген ат менен жарыяланды. Бул теория боюнча түскө ээ болгон органикалык кошулмалардын молекуласында хромофорлор деп аталган каныккан группалар: нитро (NO_2); нитрозо ($-\text{N}=\text{O}$); азо ($-\text{N}=\text{N}^+$); карбонил ($-\text{C}=\text{O}$); карбоксил ($-\text{COOH}$); нитрил ($-\text{C}=\text{N}$); кошбайланыш ($-\text{CH}=\text{CH}-$); үчтүк байланыш ($-\text{C}=\text{C}-$); жана хиноиддик түзүлүш ($=\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle=$) болот деп түшүндүрүлөт.

Хромоформлор деген сөз грек сөзүнөн алынган <хрома> түс жана <форсо>-алып жүрөмүн дегенди билдирет. Составында хромофорлоры бар заттарды О.Виттин атоосу боюнча хромогендер деп аталган. Хромогендүү кошулмалар али боелуучу заттарга жакындыгы болбогон начар түскө ээ болгондуктан боек заты боло алышпайт. Боечу зат болуш үчүн, хромогендердин боек затына айланышы үчүн молекулада экинчи түс күчөткүч ауксохромдук группалардын болушу шарт. Ауксохром деген сөз да грек сөзү <ауксо> - көбөйтөмүн, күчөтөмүн дегенди билдирет. Ауксохромдук группаларга: гидроксил $-\text{OH}$, амина NH_2 , $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, сульфо $-\text{SO}_3\text{H}$ жана башка группалар кирет. О. Витт боюнча боек затынын схемасы.



Түстөрдүн хромофордук-ауксохромдук теориясы боек заттардын химиясынын өнүгүшүнө, көптөгөн жаңы боек заттарын синтездөөдө алдын ала жол көрсөтүп, көп өбөлгөлөрдү түзүп берди. Боек заттарын бир системага келтирип классификациялады.

Боек заттарынын хромоформдук - ауксохромдук теориясынан кийин академик А.Е. Порай-Кошицтин хиноиддик, ассциляциялык жана башка бир катар теориялары пайда болуп, боек заттардын химиясынын өнүгүшүнө бир кыйла өбөлгөлөрдү түздү.

1915-жылдардын башталышында В.А.Измаильскийдин түстөрдүн электрондук теориясы пайда болду. Органикалык кошулмалардагы түстөрдүн пайда болушун В.А. Измаильский молекулалардын өзгөчө электрондук абалда болушу менен түшүндүрөт.

В.А. Измаильский түстүн пайда болушу үчүн молекуланын бир жак учунда электронодонордук (электрондорду берүүчү) кош байланыштуу тутумдаш узун чынжырдан, (электрондорду алуучу) орун басарлардын болушу шарт деп көрсөтөт. В.А. Измаильскийдин түстөрдүн электрондук

теориясы көп теориялардын ичинен азыркы көз караш менен алып караганда туура деп табылып, ал негизинен төмөнкүдөй жоболордон турат:

1. Тутумдаш кош байланыштуу ачык же жабык чынжырлуу органикалык кошулмалардын молекуласы жарык толкундуу бөлүккө жылат. Молекуладагы тутумдаш системанын узарышы түстүн тереңдешине алып келет.

2. Электрондорун жылыпшуусун (поляризацияланышын) жеңилдетүүчү электронодонордук (ЭД) жана электроноакцептордук (ЭА) орун басарлары бар. тутумдаш кош байланышты молекуланын составына киргизүү, түстүн тереңдешине жана күчөшүнө алып келет.

3. Эгерде молекулалардын иондоштурулушу кезинде орун басарлардын электронодонордуулугу (ЭД) же электроноакцептордуулугу (ЭА) күчөсө, анда органикалык кошулмалардын түсү иондоштурулушу кезинде орун басарлардын электронодонордуулугу жоюлса, анда түстүн жылыпшы жогоркуга карама-каршы болот.

4. Молекуладагы атом же атомдор группаларынын жөнөкөй байланыштын айланасында эркин айланышы молекуланы коопланардуулукка (тегиздиктен чыгып кетишине) алып келет, натыйжада органикалык кошулмалардын түсү жогорулайт (жутулуу максимуму кыска толкундуу областынын спектринде жатат).

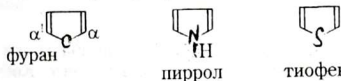
5. Молекулалардын металлдар менен комплекстдик кошулмаларды пайда кылуусу тутумдаш кош байланыштуу системадагы атомдордун ашыкча электрондорунун эсебинен координациялык байланыш пайда болсо түстүн тереңдешти күчөйт.

17. ГЕТЕРОЦИКЛДИК КОШУЛМАЛАР

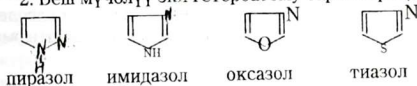
Гетероциклдик кошулмалар деп шакекчеде углерод атомунан башка элементтердин атомдору катышкан кошулмалар аталат. Азыркы кезде составында мезгилдик системадагы элементтердин көпчүлүгү катышкан гетероциклдик кошулмалар синтезделген. Алардын ичинен чоң мааниге ээ болгондору кыслород, азот жана күкүрт кирген гетероциклдик кошулмалар, гетеро деген грек сөзүнөн алынган «гетерос» башка дегенди түшүндүрөт. Гетероциклдик кошулмалардын көпчүлүгү биологияда, медицинада жана айыл чарбада кеңири колдонууга ээ. Гетероциклдик кошулмалар жаратылыштагы эң маанилүү кошулмалардын составына кирет. Мисалы, канга кызыл, өсүмдүккө жашыл түс берүүчү гемоглобин, хлорофиланын молекуласынын составы пиролдук шакекчелерден турат. Ошондой эле нуклеин кислотасынын, көптөгөн витаминдердин, антибиотиктердин жана алкалоиддердин составына кирет. Фармацевдик химия негизинен

гетероциклдик кошулмалардан турат десе да аша чапкандык болбойт. Көптөгөн синтездик боек заттар, индиго жана индатрен гетероциклдик шакекчеден турат. Химиялык өнөр жайлардын көпчүлүк тармактары гетероциклдик кошулмаларды, мисалы, анилин боек заттарын, формацевдик дары-дармектерди синтездөөгө багытталган. Гетероциклдик кошулмалар үч, төрт, беш, алты мүчөлүү ж.б. болуп бөлүнүп, шакекчедеги гетеро атомдорунун санына жараша бир, эки же андан көп гетероатомдору бар гетероциклдер болуп бөлүнүшөт. Үч, төрт мүчөлү гетероциклдер туруксуз келери жөнүндө ачык чынжырлуу кошулмаларда каралган эле, Мисалы, этилендин оксиди, лактон, лактандар жана башкалар. Шакекченин туруктуулугу боюча гетероциклдик кошулмалардын классына негизинен беш жана алты мүчөлүү гетероциклдер, алардын бензолдук шакекче менен конденсацияланган формалары жаратылышта өсүмдүктөр дүйнөсүндө кеңири таралган. Гетероциклдик кошулмалар төмөнкүчө классификацияланышат.

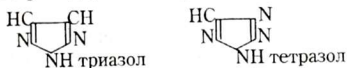
1. Беш мүчөлү бир гетероатому бар гетероциклдер:



2. Беш мүчөлүү эки гетероатому бар гетероциклдер:

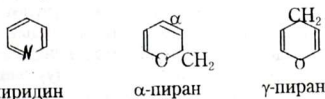


3. Беш мүчөлүү үч жана төрт гетероатомдуу гетероциклдер:

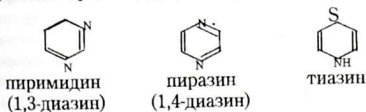


4. Алты мүчөлү гетероциклдик кошулмалар.

а) бир гетероатомдуусу:



б) эки гетероатомдуусу:



5. Бензолдук шакекче менен кошулган гетероциклдер:



бензофуран



бензопиррол



бензотиофен



хинолин

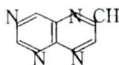
(α, β -бензопиридин)



χ -храмен

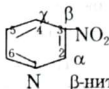
(бензопиран)

6. Эки шакекчелүү гетероциклдик кошулмалар:



Пурин (имидазолпиридин)

Гетероциклдик кошулмалардагы орун басарлардын абалы эки жол менен араб цифралары же грек алфавити менен белгиленет. Көбүнчө орун басарлардын абалы цифралар менен, ал эми гетероатомго салыштырмалуу алардын абалы грек тамгалары аркылуу белгиленет. Мисалы, 3-нитропиридинде нитрогруппа гетероатомго салыштырмалуу β -абалында жайланышкан.



N β -нитропиридин

Гетероциклдик кошулмалар негизинен эки жол менен синтезделет:

1. ачык чынжырлуу кошулмаларды гетероциклизациялоо жолу жана
2. генетикалык жактан тыгыз байланышкан каптал чынжырлуу жыпар жыттуу углеводороддорду циклизациялоо аркылуу жүргүзүлөт.

Беш жана алты мүчөлү гетероциклдик кошулмалардын түзүлүшү жыпар жыттуу углеводороддордой, себеби молекулада алты p -электрондук система бар. Бир жана эки гетероатомдуу беш мүчөлү гетероциклдик кошулмаларда эки кош байланыштын 4 p -электрону жана гетероатомдун ашыкча p -электрондору аркылуу шакекчеде электрондук секстет толукталат.



X

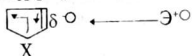


H

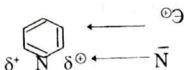
Алты мүчөлүү гетероциклдик кошулмаларда мисалы, пиридинде кош байланыштардын алты п-электрондору тутумдаштык аракетте болот.



Бирок гетероциклдик кошулмаларда гетероатомдун болушу бензолдук углеводороддорго караганда айырмаланып турат. Бензолдук шакекчеде алты п-электрондор бирдей бөлүштүрүлгөн болсо, ал эми гетероциклдик кошулмаларда андай эмес. Беш мүчөлү гетероциклде электрондук булутчалардын тыгыздыгы гетероатомдун шакекчени көздөй жылышкан абалда болот да алардын үлүшү α -абалында көбүрөөк байкалат. Ошондуктан фурандын, пиролдун жана тиофендин шакекчелеринде α -абалындагы электрондук булутчалардын тыгыздыгы β -абалына караганда көбүрөөк болуп, электрофильдик алмашуу реакциясынын жүрүшүн жеңилдетет.

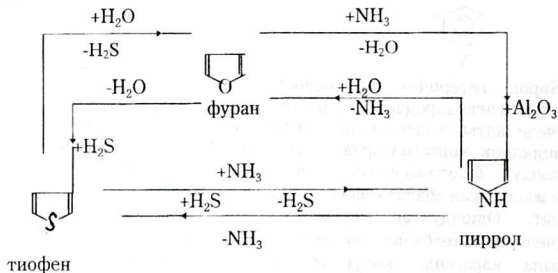


Алты мүчөлүү гетероциклдик кошулмаларда бул көрүнүш тескерисинче, кош байланыштуу углерод атому менен байланышкан гетероатом электрофильдик касиетке ээ болгондуктан шакекчелердин электрондук булутчаларынын тыгыздыгы бензолго салыштырганда α жана β -абалдарында абдан сейрек болот. Пиридиндин молекуласында электрофильдик алмашуу реакциясы жайыраак ылдамдык менен β -абалында, ал эми нуклеофильдик алмашуу реакциясы α -абалында жүрөт.

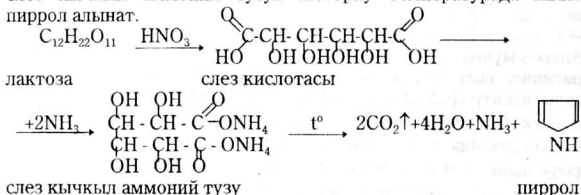


Беш мүчөлү бир гетероатомдуу кошулмалар. Пиррол жана анын туундулары. Пиррол бул грек сөзүнөн алынган «пир» - от, жапа латынча сөз oleum - май дегенди билдирет, башкача айтканда оттуу май деп аталат. Себеби пиролдун буусуна кармалган чычалань оттун жалынына тоскондо жалын кызыл түскө боелот. Пиррол жаратылышта кеңири таралган гетероциклдик кошулмалар болуп, пиролдук шакекче эң маанилүү биологиялык кошулмалардын составына кирет. Ошондой эле пиррол ар кандай белоктук заттарды кургак буулантканда алынган продуктыларынын составында бир аз санда кездешет.

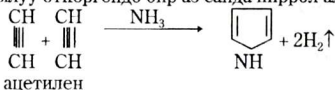
Пирролдун алыншы. 1. Жогорку температурада катализаторлор алюминий оксидинин катышуусунда фуранга аммиакты таасир эткенде пиррол алынат (Ю.К.Юрьевдин реакциясы).



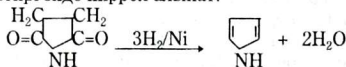
2. Лактозаны азот кислотасы менен окистендируудөн алынган слез кычкыл аммоний тузун жогорку температурада жылытканда пиррол алынат.



3. Аммиак менен ацетилендин буусун кызытылган жез түтүкчөсү аркылуу өткөргөндө бир аз санда пиррол алынат.



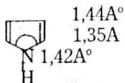
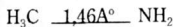
4. Сукцинимидди катализатор никелдин катышуусунда калыбына келтиргенде пиррол алынат:



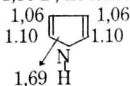
Физикалык касиеттери. Пиррол сөөк майынын составында кездешет. Пиррол сууда эрибеген, бирок спиртте, эфирде эриген, жыты хлороформго окшош түссүз суюктук. Кайноо температурасы 131°C . Абада эң мурда сары түскө, андан кийин карарып чайырга айланат.

Түзүлүшү жана химиялык касиеттери. Пирролдун молекуласындагы ядролор ортосундагы аралык стандарттык абалга туура келбегендиги кош байланыштагы р-электрондук азот атомунун ашыкча р-электрондору менен тутумдаштык аракетте деген божомолду далилдейт.

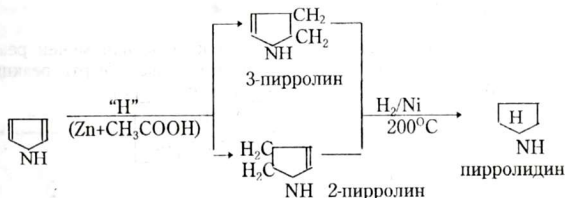
Чыңдыгында эле метиламиндеги N-C (азот-углерод) байланышындагы аралык 1,46 °А (стандарттык деп аталган аралык) пиррол шакекчесинде N-C-1,42 А түзөт.



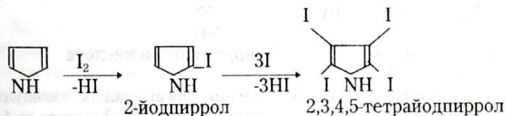
Пирролдун дипольдук momenti 1,80 D, ал эми N-метилпирролдуку 1,94 D барабар.



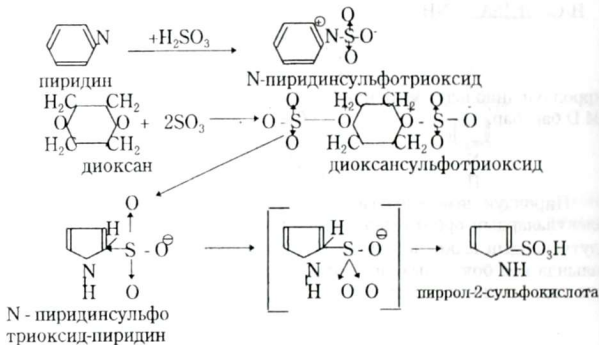
Пирролдук шакекчедеги электрондук булутчалардын тыгыздыгы молекулалардын орбиталдар методу боюнча эсептелгенде электрондук булутчалардын шакекчедеги эң көп тыгыздыгы β-абалына караганда α-абалында көп болуп чыккан. Пиррол водородду кошуп алып, пиридинге жана пирролидинге айланат.



Шакекчедеги электрофильдик орун алмашуу реакциясы чоң кызыгууну пайда кылат. Галогендөө реакцияларынын ичинен йоддоо реакциясы (бензолдук шакекчеде кыйындык менен жүрөт) пирролдун молекуласында абдан жеңил жүрөт. Эң мурда 2 йодпиррол андан кийин 2,3,4,5-тетрайодпиррол алынат:



Пирролдуң сульфидкислоталарын синтездөөдө жакшы ыкма сунуш кылынган. Кислотада эригичтигине байланыштуу пирролго кадимки сульфурлөөчү агенттерди таасир этүүгө мүмкүн эмес. Ошондуктан сульфурлөөчү агент катарында күкүрт ангидридинин пиридин жана диоксан менен аракеттенүүсүнүн нейтралдык продуктысы (А.П.Терентьев) N-пиридинсульфотриоксид жана диоксансульфотриоксиддер алынган. Алар реакция кезинде мурдагы компоненттерге жеңил ажырап кетип, пирролду сульфурлейт.

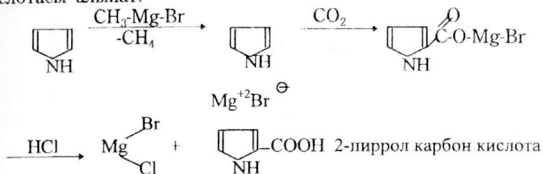


Пирол фенол сыяктуу углероддун кош оксиди менен реакцияга кирип 2- пирролкарбонкислотасын, ал эми катаал шарта реакцияга 3- пирролкарбон кислотасын пайда кылуу менен журот.



Пиррол спирттер сыяктуу магний органикалык кошулмалар менен реакцияга кирип , тузулушу жагынан иондук формага ээ болгон

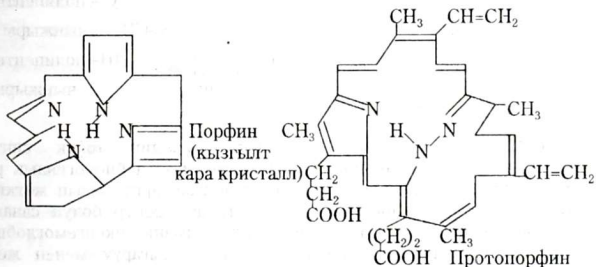
магний галогенорганикалык кошулманы пайда кылат, андан ары углероддун кош оксиди менен аракеттенгенде 2-пиррол карбон кислотасы алынат:



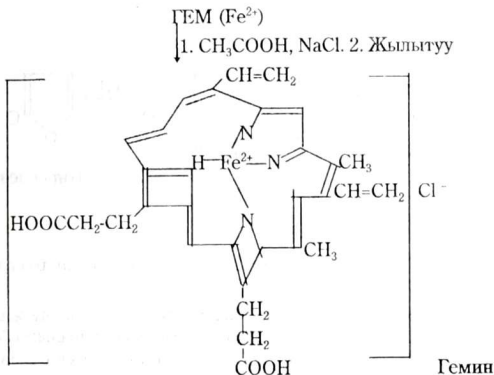
Пирролдук шакекче дем алуу процессинде активдүү ролду ойноочу, канга кызыл түс беруучу гемоглабиндин составында болот. Ошондой эле өсүмдүктөрдө суу балырларына жашыл түс берүүчү жана фотосинтез процессине активдүү катышуучу хлорофиланын составына кирет.

Гемоглабин жана хлорофилла экөө тең порфиндик кошулмага кирет. Порфин 22п-электрондон (I малекулада II тутумдаштык кош байланыш бар) жана төрт азот атомунун төрт пар ашыкча р-электрондорунан турган туруктуу кошулма.

Порфиндин малекуласында тутумдаштык аракеттеги 30 электрон катышып, Хюккелдин эрежеси боюнча бензоиддик эмес жышар жыттуу углеводородорго кирет. Порфиндин молекуласы Кекуленин формуласы боюнча төрт пирролдук шакекчеден, ал эми протопорфинде порфиндин ядросу алкилдик группалар менен байланышкан.



Молекулалык массасы 67 миңге жакын болгон гемоглабин эки бөлүктөн; экваленттүү темир иону протопорфин менен жалпак түзүлүштөгү туруксуз комплекстик кошулма гемден жана сууда эрүүчү төрт полипептиддик чынжырдан экөө α -, экөө β спиралдык түзүлүштө



Фуран жана анын туундулары

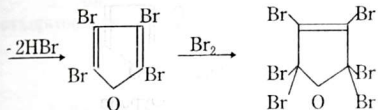


Фуран

Фуран бир гетероатомдуу беш мүчөлүү гетероциклдик кошулмалардын өкүлү. Ал слез кислотасын кургак буулантууда дегидрослез кислотасына, жогорку температурада декарбоксилдөө реакциясынын натыйжасында пирослез кислотасына андан кийин фуранга айланат:

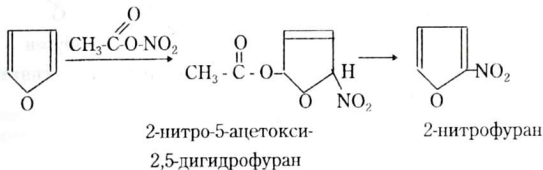


Углевод - пентозаны концентрацияланган күкүрт кислотасынын катышуусунда жылытканда гетероциклдик кошулма фурфурол алынат, андан ары акистендирип пирослез кислотасын декарбоксилдөө аркылуу фуран алынат.

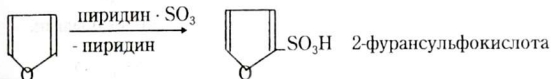


2,3,4,5-тетрабромфуран 2,2,3,4,5-гексабром-2,5-дигидрофуран

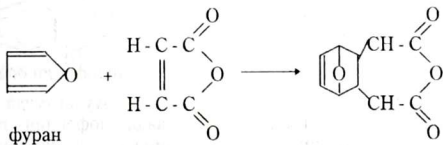
Ацетилнитрат менен пнтрлөөдө 2 нитрофуран алынат:



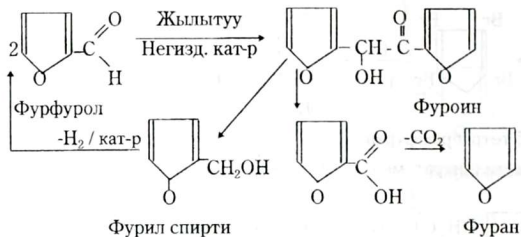
Күкүрт кислотасы фуранды окистендирип жибергендиктен, пиридин сульфотриоксидди таасир эткенде 2-фурансульфо кислотасы алынат.



Фурандын чексиз каныкпаган касиети активдүү диенофилдер менен диендик синтез реакциясына катышат, мисалы, малеин ангидриди менен:



Ал эми фурандын туундусу фурфурол катализатордун катышуусунда жогорку температурада фуранга айланат. Бул реакция Канницарра-Тищенкоун методу боюнча эң мурда тыгыздануу реакциясынын натыйжасында фуруин алынып, андан ары фурил спиртине жана пироксез кислотасына ажырап, акырында фуранга айланат.



Фурфурол фенолальдегиддик чайырларды синтездөөдө формалиндин ордуна колдонулат.

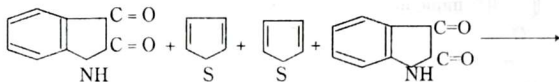
Тиофен жана анын туундулары

Тиофен кайноо температурасы

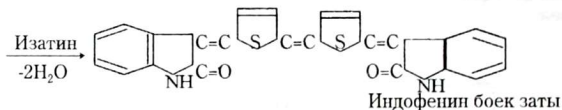
84,1°C болгон түссүз суюктук.

1883-жылы Виктор Мейер тарабынан таш көмүр чайырынын жана таза эмес

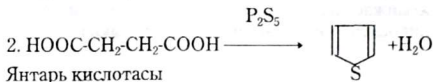
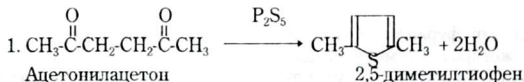
бензолдун составынан төмөнкү реакциянын негизинде ачылган:



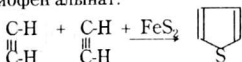
ИЗОТИН



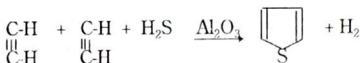
Күкүрттүү сланецтерди кургак буулантууда алынган продуктуларынын составында бир аз санда тиофендин гомологдору болот. Тиофенди синтездик жол менен төмөнкүчө алууга болот.



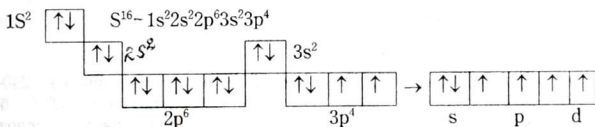
3. Ацетиленди 300°C жылытылган темир колчеданы аркылуу өткөргөндө тиофен алынат:



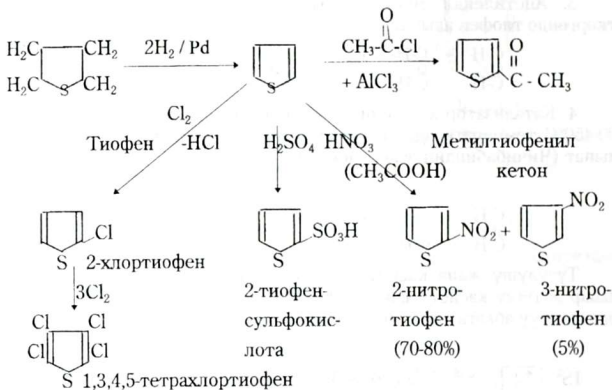
4. Катализатор алюминий оксидинин таасири астында ацетиленди $400-450^{\circ}\text{C}$ температурада күкүрттүү водород менен кошкондо тиофен алынат (Чичибабиндин реакциясы):



Түзүлүшү жана касиети. Пирролго фуранга караганда тиофенде жыпар жыттуу касиет жакшы байкалат, себеби күкүрт атомунун төрт коваленттүү абалга өтүшү болсо керек:

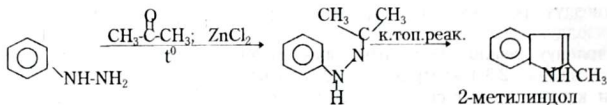
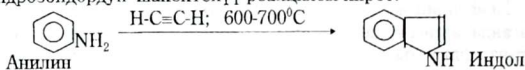


Тиофендин молекуласында с-S ядролук аралык “стандарттык” абалга караганда азайган, андыктан шакекченин α - абалында электрондук булут-чалардын тыгыздыгы көп жыйналган болуп, электрофилдик орун басарлардын чабуулу α -абалына багытталган болот. Тиофен үчүн мүнөздүү реакция электрофилдик орун алмашуу реакциясы болуп, бензолдук шакекчеге караганда 10^3 эсеге тез жүрөт. Тиофендин гидрленуу реакциясы кыйынчылык менен жүрөт, галогендер менен аракеттенип 2,3,4,5-тетрахлортиофенди пайда кылат. Концентрацияланган күкүрт кислотасы менен жөнөкөй аралаштырууда тиофенсульфокислота алынат. Бул реакция бензолдон тиофенди ажыратууда кеңири колдонулат. Тиофен нитрленүүдөн 2-нитро, 3-нитротиофендин аралашмалары алынат, алюминий хлоридинин катышуусунда хлорангидриддердин жана кислотанын ангидриддери менен конденсациялануу реакциясына кирип, симметриялуу эмес кетондорду пайда кылат.



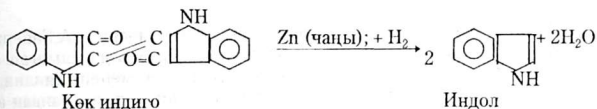
Индол жана анын туундулары

Индол же α , β -бензопирол таш көмүр чайырынын 240-260^oC фракциясынан бөлүнүп алынуучусу, эрүү температурасы 52^o C болгон жагымсыз жыттуу кристаллдык зат. Индолил уксус кислотасын, триптофанды жана биологиялык керектүү заттарды алууда өсүп жаткан талап, индол шакекчесин синтездөөдө түрдүү жаңы методдорго алып келди. Алардын ичинен -эц негизгилери болуп: 1) 1915-жылы А.Е.Чичибабин тарабынан ачылган анилин менен ацетилендин термикалык конденсация реакциясы; 2) Э.Фишер боюнча фенилгидрозондордун шакектенүү реакциясы кирет.

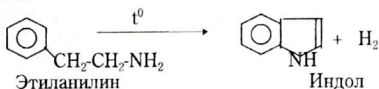


Фенилгидразин

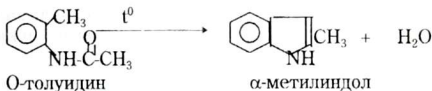
Индол жана индиго боек заты бири-бирине жакындыгы боюнча химиктерди көп жылга чейин кызыгууларды пайда кылып келген. Индиго боек заты мурда өсүмдүктөрдөн бөлүнүп алынса, азыркы кезде синтездик жол менен алынат. Индиго затын цинк чаңы менен жогорку температурада буулантканда индол алынат.



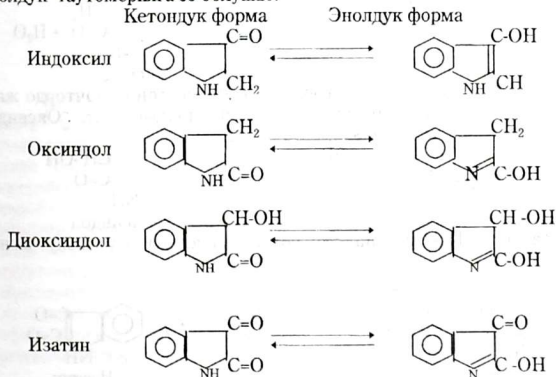
Ошондой эле индол бир аз санда белоктук заттар чириген кезде пайда болот. Ак акация жана жасмин гүлдөрүнөн алынган эфир майынын составында 2-2,5 % индол кездешет. Жогорку температурада кызытылган түтүк аркылуу этиланилиндин буусун өткөргөндө шакекчеленүү процесси жүрүп индол пайда болот:



Ушул эле жол боюнча шакектенүү реакциясына О - толуидин да катышат.

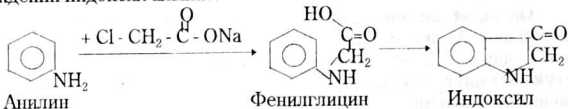


Индол кислороддук 4 кошулмага: индоксил, оксиндол, диоксиндол жана изатинди пайда кылат. Алар түзүлүшү боюнча төмөнкүдөй кето энолдук таутомерияга ээ болушат.

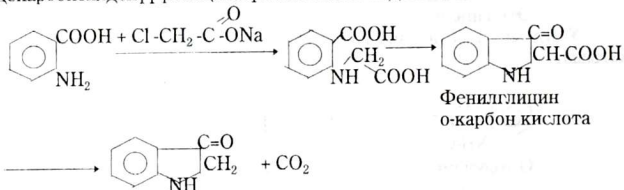


Техникалык жактап индоксилди синтездөөнү А.Байердин окуучусу К. Гейман тарабынан төмөнкүдөй эки жол сунуш кылынган:

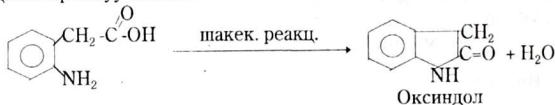
1. Монохлороуксус кислотасынын натрий тузу менен анилидин конденсацияланыш реакциясы, фенилглицинди пайда кылып, андан ары шакектенип индоксил алынат.



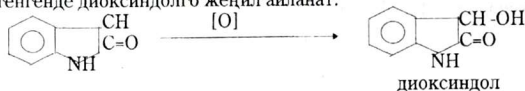
2. Антранил кислотасын монохлороуксус кислотасынын натрий тузу менен конденсация реакциясына киргенде фенилглицин-о-карбон кислотасын пайда кылып, андан кийин шакектенүү жана декарбоксилденүү реакцияларынан кийин индоксил алынат:



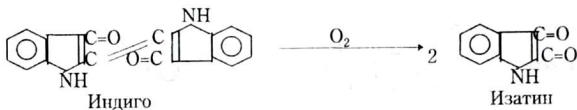
Оксиндол о-аминофенилуксус кислотасын шакектендирүү реакциясы аркылуу алынат:



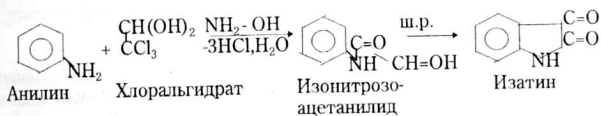
Оксиндол эрүү температурасы 126-127°C болгон щелочтордо жана кислоталарда жакшы эрүүчү түссүз кристалдык зат. Оксиндол окистенгенде диоксиндолго жеңил айланат:



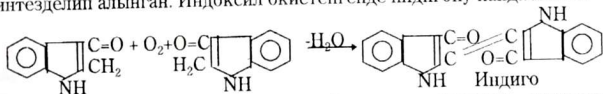
Изатин 1841-жылы индиго боегун окистендирүү жолу менен алынган:



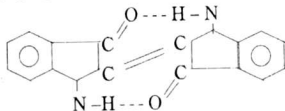
Өнөр жайлык жол менен изатин Зандмейердин методу боюнча анилиндин, гидроксил аминдин жана хлоральгидраттын аралашмаларын жылытканда изонитрозо ацетанилдке айланат, андан ары шакектенүү реакциясы жүрүп, изатин альнат:



Изатин эрүү температурасы 200-201°C болгон щелочтун таасиринде шакекче жеңил ажырап, изатин кислотасын пайда кылуучу кызыл түстөгү кристалдык зат. Индиго Ю. Цезардын «Галь согушу жөнүндөгү эскерүүлөрүндө» көрсөтүлгөнүнө караганда байыртадан бери эле адам баласына белгилүү болгон көк түстөгү боек зат. Индиго боек затынын түзүлүшү 1870-жылы А.Байер тарабынан аныкталып, 1876-жылы синтезделип алынган. Индоксил окистенгенде индигону пайда кылат.

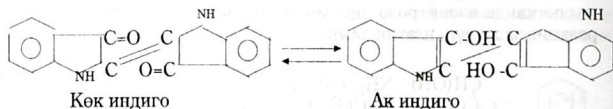


Индигонун молекуласында карбонил группасынын кислороду менен имино - группасынын водород атому водороддук байланышты пайда кылып, түзүлүшү боюнча транс - формага ээ.

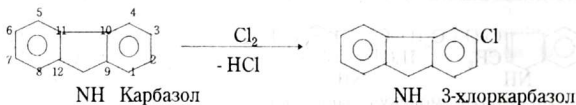


Индигонун ушундай түзүлүшкө ээ экендиги, боегунун бышыктыгы жана жарыкка туруктуулугу менен далилденет. Индиго эрүү температурасы 390 - 392°C болгон кара - көк түстөгү порошок. Сууда жана органикалык эриткичтерде эрибейт, кайнаган аминде жана нитробензолдо жакшы эрийт. Индиго натрийдин гидросульфиди менен калыбына келгенде көк индиго ак индигого айланат. Абада ак индиго окистенүүнүн натыйжасында көк индигого айланат. Өнөр жайда индиго боек заты менен бое иши мына ушул процесске негизделген. Мурун көк индигону щелочтуу чөйрөдө эритмеге өткөрүп, ак индигого айландырышкан, андан кийин боелуучу кездемени (пахтадан же жүндөн жасалган) же токулуучу жипти ак индигонун, эритмесине салып туруп абада кургатаат. Кургаткан кезде жиптеги же кездемедеги ак индиго абадагы кислород менен окистенгенде көк индигого айланып, материал

терең боелгон таза көк түскө ээ болот (бул өнөр жайда боенун кубдук методу деп аталат).



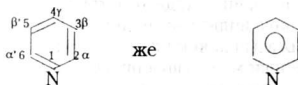
Индиго боегунун түзүлүшүн изилдөө жана аны синтездөөнүн жолдорунун иштелип чыгышы XIX кылымдын экинчи жарымындагы органикалык химия илиминин дагы бир жетишкендиктери болуп саналат. Пирролдук шакекченин эки жагынан бензолдук шакекче менен кошулган түрү карбозол деп аталат. Карбозол таш көмүр чайырынын антрацен фракциясынан алынуучу, эрүү температурасы 245 - 247°C болгон түссүз кристалдык зат. Карбозолдун реакцияга абдан жөндөмдүү абалы 3 жана 6. Мисалы, галогендөө реакциясы кезинде эң мурда 3 галогенкарбозол алынат:



Карбазол баалуу күкүрттүү кубдук боек заттарды жана жүзүмдүн мите курттарына каршы колдонулуучу инсектициддерди алууда кеңири колдонулат.

17.2. Алтымүчөлүү бир гетероатомдуу гетероциклдик кошулмалар

Пиридин жана анын гомологдору метилпиридиндер (пиколиндер жана диметилпиридиндер) биринчи жолу сөөктү кургак буулантууда алынган майдын составынан табылган.



Азыркы кезде пиридинди жана анын гомологдорун алуунун негизги булагы болуп таш көмүр чайыры саналат. Пиридиндин эмпирикалык формуласы C_5H_5N экендигин 1849-жылы А.Андерсен тарабынан аныкталса, ал эми шакекче түзүлүштө экендигин 1869-жылы гана аныкталган. Пиридин сууда жана органикалык эриткиче жакшы

эрүүчү жагымсыз жытка ээ болгон түссүз суюктук. Кайноо температурасы 115°C . Пиридин суу менен аралашканда кайноо температурасы $92 - 95^{\circ}\text{C}$, составы $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ болгон азеотроптук аралашманы пайда кылат. Пиридин көптөгөн органикалык жана минералдык, мисалы, жездин, цинктин жана сымаштын хлориддери үчүн жакшы эриткичтер болуп саналат.

Алынуу жолдору. Пиридинди жана анын гомологдорун синтездөө үчүн көптөгөн реакциялар белгилүү. Алардын ичинен негизгиси болуп, карбонилдик кошулмалардын аммиак менен конденсацияланыш реакциясы кирет.

1. Акрил альдегиди аммиак менен конденсацияланыш β -пикалинди пайда кылат.



2. Ацетат аммонийдин катышуусунда 250°C температурада ацетальдегид аммиак менен конденсацияланып 2-метил 5-этилпиридинди пайда кылат (А.Е. Чичибабин, 1937).

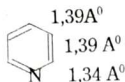


3. Тагаал никелдик же кобальттык катализаторлордун катышуусунда ацетилен жана аммиак конденсацияланып 2-метил-3-этилпиридинди пайда кылат (Реппе):

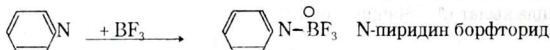
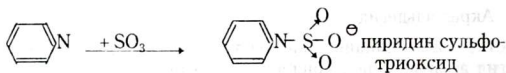
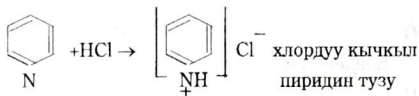


Пиридиндин түзүлүшү жана химиялык касиеттери. Шакекчедеги π -электрондук секстет молекулага сезилерлик (байкаларлык) абалда жыпар жыттуу касиетти берип турат. Ядролор ортосундагы аралыктын чоңдугу π -электрондун шакекчеде таралышын $\text{C} - \text{C}$ байланышындагы аралык бензолдогудай экендиги, бирок $\text{C} - \text{N}$ байланышы «стандарттык» абалга караганда кыскарган.

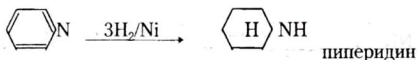
N 1,4 Å C



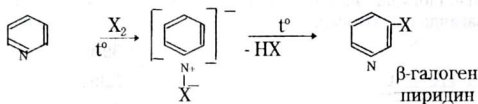
Пиридин бензолго, нитрбензолго окшоштугу электрондук булутчалардын тыгыздыктары шакекченин бардык алты абалдарында төмөнкүдөй эсептөөлөрдү көрсөтөт. Пиридиндин диполдук momenti 2,26D га барабар экендиги молекуланын полярдүү экендигин көрсөтөт. Пиридин пиперидинге караганда аз санда негиздик касиетке ээ болот, бирок азот атомунун ашыкча электрондорунун катышуусунда күчтүү протондуу кислоталар менен аракеттенишип туздарды пайда кылышат. Ошондуктан пиридин көбүнчө кислоталарды нейтралдаш-тыруу үчүн жана негиздик мүнөздөгү эриткич катарында колдонулат. Пиридин протондуу жана протонсуз /апротондуу/ кислоталар менен реакцияга кирип, комплекстерди пайда кылат. Бул кошумалар ацидофобдук заттарды, мисалы, пирролду, фуранды жана анын гомологдорун галогендөөдө, сульфирлөөдө кеңири колдонулат.



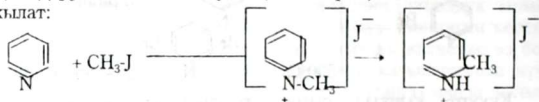
Пиридин кыйындык менен гидрленүү реакциясына катышат, бирок катализаторлордун катышуусунда гидрленип, органикалык химияда катализатор катарында колдонулуучу күчтүү негиз пиперидинди пайда кылат:



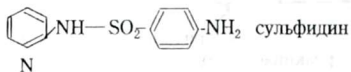
Пиридин төмөнкү температурада галогендер менен реакцияга кирип, N-галогенитерди пайда кылат, андан ары жылытканда β-галогенопиридиндер алынат:



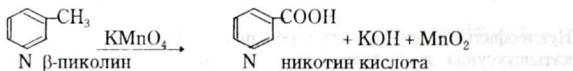
4. Пиридин үчүнчүлүк амин катары галогеналкилдер менен мисалы, иоддуу метил менен реакцияга кирип, галогеналкилаттарды пайда кылат:



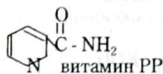
5. Амиопиридиндин кошулмаларынын ичинен хемотерапияда чоң мааниге ээ болгон антибактериальдык препарат сульфидин же п-аминобензосулфо - 2 - амиопиридин кеңири колдонулат.



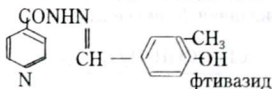
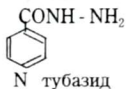
Ак стрептоцид сыяктуу сульфидин пневмококктор жана менингитоккокторго окплогон микроорганизмдердин өнүгүшүн токтотот. Щелочтуу чөйрөдө марганец кычкыл калийдин эритмеси менен β-пиколинди окистендиргенде β-пиридин-карбон кислотасы же никотин кислотасы алынат.



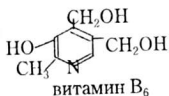
Медицинада никотин кислотасынын амиди же витамин PP деп аталган препарат антипелларгиялык витамин катарында кеңири колдонулат. Изоникотин кислотасынын гидразиддери / γ - пиридин карбон кислотасы / мисалы, тубазид, фтивазид препараттары



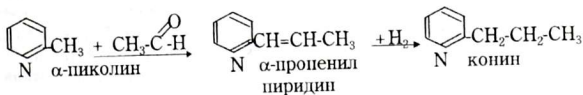
медицинада учук оорусуна каршы кеңири колдонулат.



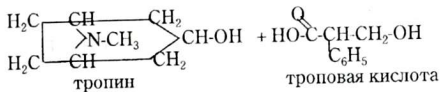
Организмде азоттуу кошулмалардын алмашуусу 2-метил 3-окси (4,5-диоксиметиле)- пиридин - витамин В₆ же придоксиндин катышуусунда жүрөт.



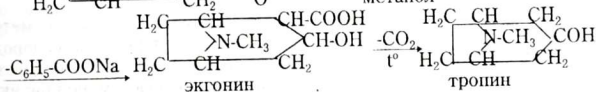
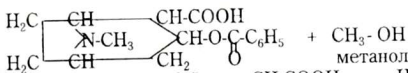
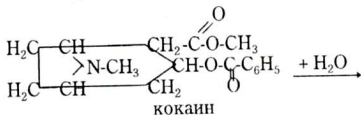
Өсүмдүктөр дүйнөсүндө кеңири таралган, составында азоту бар гетероциклдик кошулмалар - жаратылыш кошулмаларынын классына кирүүчүлөр алколоиддер деп да аталат. Алколоиддердин биосинтездик жолу жана алардын биологиялык ролу аягына чейин али аныктала элек. Алар өсүмдүктөрдүн бардык организмдеринен табылышы мүмкүн. Мисалы, ошй өсүмдүгүнүн уругунда, никотин - жалбырагында, аконит - клубникасында, хинин-тамырында кездешет. Алколоиддер өсүмдүктөрдүн организмдеринде органикалык же минералдык туздар түрүндө 1-2% өлчөмдө, кээде андан көп, мисалы хинин дарагында 10-15% хинин болот. Көпчүлүк учурда алколоиддер кристалдык абалда оптикалык активдүү касиетке ээ болуп, поляризацияланган жарык нурунда солго бурулат. Азыркы кезде 1000 ге жакын алколоиддер белгилүү болсо, ал эми түзүлүшү аныкталгандарыныкы андан аз. СССР де өсүмдүктөрдөн алколоиддерди алуу жана түзүлүшүн аныктоо боюнча А.П. Орехов жана анын окуучулары ийгиликтүү иштерди жүргүзүшкөн. Алколоиддердин классификацияланышы анын сотавына кирген гетероциклдик шакекченин мүнөзүнө карап ажыратылат. Мисалы, пирролидин, пирролизидин, индол, пиридин, пиперидин, хинолин, изохинолин, хиноксалин, акридин, имидазол жана пурин группасындагы алколоиддер деп ажыратылат. Ошондой эле алколоиддер пиридин, пиперидин, конин, никотин жана анабазин группасындагы алколоиддер деп бөлүнөт. Алколоид конин кайноо температурасы 165,9⁰С болгон суюктук. Бул алколоид 1886-жылы А.Ладенбург тарабынан 2-никалинди уксус альдегиди менен конденсациялап алган.



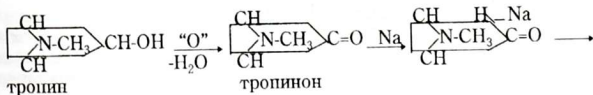
Никотин тамекинин жалбырагында, анабазин, N-метилаанабазин менен 4-6% өлчөмүндө кездешет. Никотин слезкычкыл β-амиопринди жылытуу аркылуу жана ага иоддуу метилди таасир этүү менен синтезделет.



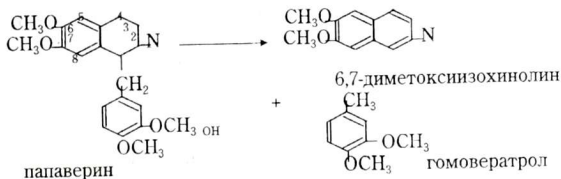
Бул алколоиддер афтальмологиялык практикада көздүн карегин кеңейтүүдө жана бронхиалдык астма оорусун дарылоодо колдонулат. Кокаин 1,5-2% өлчөмдө көк жыгачынын жалбырактарында кездешет. Бул өсүмдүк Түштүк Американын токойлорунда өсөт. Кокаин медицинада оорутбоочу дары катарында колдонулат. Табигый кокаин эрүү температурасы 98°C болгон кристаллдык зат. Кокаин күчтүү наркотикалык заттардын катарына кирет. Көп өлчөмдө кокаиндин кабыл алууда эң мурда жан жыргаткан мас болууну пайда кылат. Организм бул абалга акырындык менен көнө баштайт да натыйжада адамдын кулк-мүнөзү (психологиясы) өзгөрүп, арыктай баштайт (кокаинизм). Кокаинди сууда кайнатканда метил спиртинге жана бензоил эгконинге ажырайт.



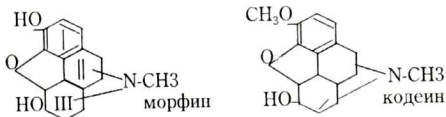
Кокаинди синтездөөдө тропинди окистендируүүдө тропинонду алат. Андан ары натрий металлдын таасир эткенде тропинон натрий алынат. Аны көмүр кычкыл газы менен иштетип, тропинкарбон кислотасынын натрий тузуна айлантат, пайда болгон тузду водороддун катышуусу менен гидролиздегенде эгконинге айланат. Эгконинге метил спиртин жана бензой кислотасын таасир эткенде кокаин алынат.



Опиумдун али бышып жетиле элек ширесишен көптөгөн алколоддер бөлүнүп алынган. Алардын бири борбордук нерв системасын дүүлүктүрүүчү, гипертония, стенокардия ооруларын дарылоочу алколоид папаверин кирет. Папаверин башка алколоиддер менен 1% ке жакын өлчөмдө кездешет. Эрүү температурасы 147°C болгон кристаллдык зат. Папавериндин молекуласы изохинолиндик ядро бензоильдик радикал $-CH_2-C_6H_5$ менен туташкан, ар бир ядродо экиден метокси (CH_3O) группасы бар кошулма. Папаверинди щелоч менен эриткепде (балкытып) гомовератрол деп аталган 3,4 - диметокситолуолго жана 6,7 диметоксиизохинолинге ажырайт (ушул реакциянын жардамында папавериндин түзүлүшү аныкталган).



Опиумдан бөлүп алынган алколоиддердин ичинен түзүлүшү жагынан папавериндеп айырмаланган, бирок биологиялык жактан байланышы бар дагы эки алколоид - морфин жана кодеин алынган.



Морфин эрүү температурасы 2300С, кодеиндики 1550С болгон кристаллдык заттар. Морфиндин хлоргидраты медицинада уйку келтирүүчү жана оорутбоочу (ооруган жерди басуучу) препарат катарында колдонулат. Ал эми кодеин жана фосфор кычкылы кодеин медицинада жөтөлгө каршы препарат катарында колдонулат.

106



804621