

С. А. АДЫЛОВ, У. А. АСАНОВ

ОРГАНИКАЛЫК

ХИМИЯ



Адылов С. А., Асанов Ү. А.

А-32 Органикалык химия: II бөлүк: Жогорку окуу жайларынын студ. үчүн окуу китеби. – Б.: Кыргызстан, 1997, –394б.
ISBN 5-655-61235-9

Китептеги материалдар университеттердин химия факультеттеринин программасына ылайык түзүлгөн. Бул бөлүктө карбоциклдүү бирикмелердин (алициклдүү углеводороддордун, моно- жана полициклдүү ароматикалык углеводороддордун, алардын туундуларынын), бензолдун шакекчеси жок ароматикалык бирикмелердин, ароматикалык мүнөздөгү беш жана алты мүчөлүү гетероциклдүү бирикмелердин жана алардын туундуларынын, углеводдордун (моносахариддердин, олигосахариддердин, полисахариддердин), нуклеин кислоталарынын түзүлүштөрү жана алардын касиеттери каралган.

Китептеги материалдар жана реакциялардын механизмдери азыркы мезгилдеги химиядагы жаңы көз караштарга толук жооп берет.

Окуу китепти орто окуу жайларынын мугалимдери колдонсо да болот.

А
1705000000
М 451 (11) – 97

ББК 24.2 я 73

© “Кыргызстан” басма үйү.

© С. А. Адылов, Ү. А. Асанов.

КАРБОЦИКЛДҮҮ БИРИКМЕЛЕР

Көмүртектин атомдору бири-бири менен байланышып, туюк чынжырчаларды пайда кылган органикалык молекулалар карбоциклдүү бирикмелер деп аталат. Мындай бирикмелер ароматикалык жана алициклдүү болуп экиге бөлүнөт. Молекула бир же бир-нече бензолдун шакекчесинен турса – ароматикалык, калгандары алициклдүү бирикмелерге тиешелүү.

І БӨЛҮМ

1. АЛИЦИКЛДҮҮ УГЛЕВОДОРОДДОР ЖАНА АЛАРДЫН ТУУНДУЛАРЫ

Алициклдүү углеводороддордун молекулалары көмүртек менен суутектин атомдорунан турат. Мындай углеводороддордун пайда болушу үчүн молекулада үч жана андан көп көмүртектин атомдору болушу керек.

АЛИЦИКЛДҮҮ УГЛЕВОДОРОДДОРДУ КЛАССТАРГА БӨЛҮҮ ЖАНА АЛАРДЫН НОМЕНКЛАТУРАЛАРЫ. Молекуладагы көмүртек менен суутектин атомдорунун катышына жана көмүртектин атомдорунун бири-бири менен байланышуу мүнөзүнө жараша алициклдүү углеводороддор циклопарафиндерге, циклоолефиндерге, циклодиолефиндерге жана циклоалкиндерге бөлүнөт. Демек, алициклдүү углеводороддордун аттары ациклдүү углеводороддордун аттарынан алынып, алдына “цикло” деген мүчө (цикло гректин “kuklos” - “тегерек” деген сөзүнөн алынган) уланат. Алициклдүү бирикмелердин аттары ациклдүү бирикмелердин аттарынан алынып калуу себеби — циклопарафиндердин көпчүлүк касиеттери парафиндердикине (чектүү углеводороддордукуна), циклоолефиндердики олефиндердикине, циклодиолефиндердики диендердикине жана циклоалкиндердики алкиндердикине окшош болот.

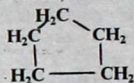
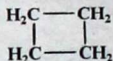
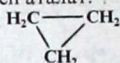
Молекуладагы көмүртектин атомдору бири-бири менен жөнөкөй, калган валенттүүлүктөрү суутектин атомдору менен байланышкан алициклдүү углеводороддор циклопарафиндер же циклоалкандар деп аталат. Мындай углеводороддордун циклиндеги көмүртектин атомдору sp^3 гибриддешкен орбиталдар аркылуу химиялык байланыштарды пайда кылат.

Эгерде алициклдүү углеводороддордун циклиндеги көмүртектин атомдорунун ортосунда бир кош байланыш болсо цикло-

олефиндер (же циклоалкендер), эки кош байланышы болсо циклодиолефиндер (же циклоалкадиендер), үч, андан көп кош байланыштары болсо циклополиендер деп аталат (алты мүчөлүү карбоциклдүү бирикмелердин циклинде кезектешип жайланышкан үч жөнөкөй жана кош байланыштары болсо, алар ароматикалык углеводороддорго тиешелүү). Циклдеги көмүртектин атомдорунун ортосунда бир же бир нече үчтүк байланыштары бар алициклдүү бирикмелер да белгилүү.

Жогорудагы углеводороддордун ичинен каныккан алициклдүү углеводороддор (циклоалкандар) молекуладагы циклдердин санына жараша моно-, ди- жана полициклоалкандарга бөлүнөт.

Циклоалкандар үчүн тривиалдык, рационалдык жана илимий номенклатуралар колдонулат. Моноциклдүү циклоалкандардын молекулалары ар түрдүү сандагы метилен топторунан тургандыктан, рационалдык номенклатура боюнча аларга полиметилендер деген ат берилген. Маселен төмөнкү углеводороддор рационалдык номенклатура боюнча триметилен, тетраметилен, пентаметилен деп аталат:

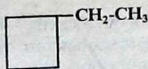
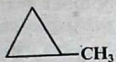


Бул формулаларды жөнөкөйлөштүрүп төмөнкүдөй жазуу ыңгайлуу:



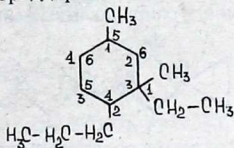
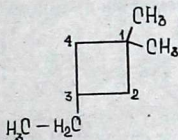
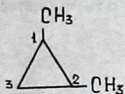
Циклоалкандар үчүн рационалдык номенклатура азыркы учурда практика жүзүндө колдонулбайт. Негизинен моноциклдүү циклоалкандар үчүн илимий номенклатура колдонулат. Бул номенклатура боюнча, жогоруда айтылгандай, алардын аттары циклдеги көмүртектин санына жараша ациклдүү углеводороддордун аттарынан алынып, алдына “цикло” деген мүчө уланат. Демек, жогорку углеводороддордун аттары циклопропан, циклобутан, циклопентан.

Циклопарафиндердин молекуласындагы бир суутектин атому алкил радикалы менен орун алмашкан болсо, адегенде ошол радикалдын, андан кийин циклопарафиндин аты аталат. Маселен төмөнкү углеводороддордун:



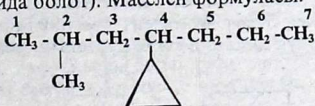
аттары метилциклопропан, этилциклобутан, изопропилциклопентан.

Эгерде циклопарафиндердин молекуласындагы эки жана андан көп суутектин атомдору алкил радикалы менен орун алмашкан болсо, адегенде тармакташкан алкандар сыяктуу эле циклдеги көмүртектин атомдоруна номер коюп (биринчи номер кичине радикалдуу көмүртектин атомуна коюлат), андан кийин канчанчы көмүртектин атомдорунда кандай радикалдар бар экендиги көрсөтүлүп (кичине радикалдан баштап), аягында циклопарафиндердин аты аталат. Маселен төмөнкү углеводороддор:



1,2-диметилциклопропан, 1,1-диметил-3-этилциклобутан, 1,5-диметил-1-этил-2-пропилциклогексан деп аталат. Циклдеги көмүртектин атомдоруна номер коюуда радикалдуу көмүртектин атомдорунун суммасы эң аз болуу керек. Маселен жогорку радикалдуу углеводороддордун үчүнчүсүн (номерлер циклдин ичине коюлган) 1,3-диметил-3-этил-4-пропилциклогексан эмес (радикалдуу көмүртектин номерлеринин суммасы $1+3+3+4=11$ ге барабар), 1,5-диметил-1-этил-2-пропилциклогексан деп атоо туура болот (суммасы $1+5+1+2=9$ га барабар).

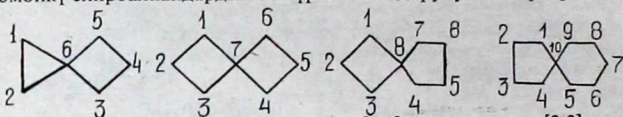
Эгерде циклопарафиндердин капталдарындагы чынжырчалар өтө узун болсо, анда алардын аттарын илимий номенклатура боюнча алкандардын аттары сыяктуу атоо ыңгайлуу (циклопарафиндердин радикалдары “ан” мүчөсүн “ил” мүчөсүнө орун алмаштыруудан пайда болот). Маселен формуласы:



болгон углеводороддордун аты 2-метил - 4-циклопропилгептан.

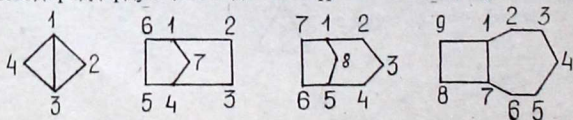
Жогоруда айтылгандай каныккан дициклоалкандар да белгилүү. Эгер алардын (эки циклдин) бир жалпы көмүртөк атому болсо спироалкандар, эки же андан көп жалпы көмүртөк атомдору болсо бициклоалкандар же көпүрөлүү углеводороддор деп аталат.

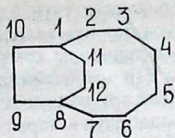
Спироалкандардын аттары аларга туура келген алкандардын аттарынан алынат. Алардын аттарын атоодо адегенде унгунын (n-алкандын) алдына “спиро” деген мүчө уланат. Булардын ортосуна (мүчө менен унгунын) чарчы кашаанын ичине жалпыланган көмүртөктин атомунан башка ар бир циклдеги көмүртөктөрдүн атомдорунун сандары көрсөтүлөт. Молекуладагы көмүртөктөргө (циклдеги) номер коюу кичине циклдеги көмүртөктин атомунан башталып, жалпыланган көмүртөктин атому менен бүтөт. Маселен төмөнкү спироалкандардын көмүртөк атомдорунун номерлери:



Бул углеводороддордун аттары спиро [2,3] гексан, спиро [3,3] гептан, спиро [3,4] октан, спиро [4,5] декан деп аталат.

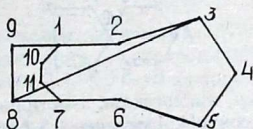
Бициклоалкандардын же көпүрөлүү углеводороддордун аттары да алкандардын аттарынан алынат. Алардын аттарын атоодо унгунын (n-алкандын) алдына “бицикло” мүчөсү уланып, андан кийин чарчы кашаанын ичине үч цифра келтирилип, аягына молекуланын циклиндеги көмүртөктөрдүн санына жараша n-алкандын аты аталат. Чарчы кашаанын ичине үч цифра келтирүүнүн себеби – эки циклдеги көмүртөктин жалпы эки атому үч көпүрө менен байланышкансып турат. Кашаанын ичиндеги цифралар циклдеги жалпыланышкан көмүртөктин атомдорунан башка көмүртөктин атомдорунун сандарын көрсөтөт. Эгерде циклдин көпүрөсүндө көмүртөктин атому жок болсо, нөл (0) деген цифра болот. Номер коюу жалпыланышкан (түйүндүү) көмүртөктин биринен башталып, циклдеги көмүртөктөрдүн атомдору көпүрөөк циклден көмүртөктин атомдору азыраак циклге өтүү менен бүтөт. Маселен төмөнкү бициклдүү көпүрөлүү углеводороддордун циклиндеги көмүртөктин номерлери:





Булардын аттары: бицикло[1,1,0]бутан, бицикло[2,2,1]гептан, бицикло[3,2,1]октан, бицикло[5,2,0]нонан жана бицикло[6,2,2]додекан деп аталат.

Молекулада үч жана андан көп циклдери бар циклоалкандар да белгилүү. Маселен төмөнкүдөй түзүлүштөгү циклоалкандар:



трицикло[2,2,1,0]гептан жана тетрацикло[5,2,2,0,0]ундекан деп аталат.

Практикада маанилүү айрым бир көп циклдүү көпүрөлүү углеводороддор үчүн тривиалдык номенклатура көбүрөөк колдонулат. Маселен төмөнкү углеводороддор:

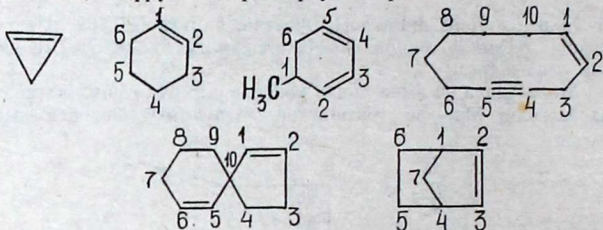


призман, кубан жана адамантан деген аттар менен белгилүү.

Молекуладагы циклде эселик байланыштар болуш үчүн өзгөчө шарттар талап кылынат. Маселен молекуладагы циклде бир кош байланышы бар бирикмелер бардык эле алициклдерде, ал эми эки кош байланышы бар бирикмелер беш жана андан көп мүчөлүү циклдерде кезигет. Бирок, эки кош байланыштуу беш мүчөлүү циклдерде кош байланыштар конъюгирлешкен абалда болуш керек. Башка абалдарда алар туруксуз.

Циклде үчтүк байланышы бар бирикмелер беш мүчөлүү циклден баштап пайда болушу мүмкүн, бирок циклде сегиз жана андан көп көмүртектердин атомдору бар гана циклоалкиндер туруктуу болот.

Эселик байланыштуу бирикмелер үчүн илимий номенклатура колдонулат. Бул номенклатура боюнча алардын аттары циклоалкандардыкына окшош, бирок канчанчы көмүртектердин атомдорунда эселик байланыштары бар экендигин цифралар менен көрсөтүү зарыл. Маселен түзүлүштөрү төмөндөгүдөй болгон каныкпаган алициклдүү углеводороддордун аттары:



циклопропен, циклогексен, 1-метилциклогексадиен-2,4, циклодекаен-1-ин-4, спиро[4,5]декадиен-1,5, бицикло[2,2,1]гептен -2.

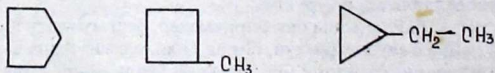
Цикл үч жана төрт көмүртектин атомдорунан турса кичине, бештен он төрткө чейинки көмүртектердин атомдорунан турса орточо, ал эми циклде алардан көп көмүртектин атомдору болсо, макроциклдүү бирикмелер деп аталат.

2. МОНОЦИКЛДҮҮ УГЛЕВОДОРОДДОР

Моноциклдүү циклоалкандардын жалпы формуласы C_nH_{2n} менен туюнтулуп ($n=3$ жана андан көп бүтүн сандар), молекулада бирдей сандагы көмүртектин атомдору бар алкендер менен алар изомерияда болот.

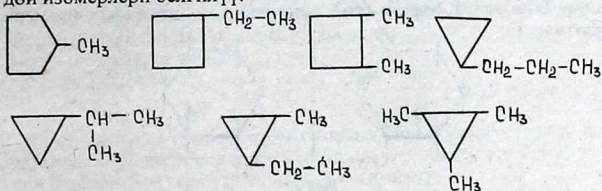
ЦИКЛОАЛКАНДАРДЫН ИЗОМЕРЛЕРИ. Алициклдүү углеводороддордун структуралык түзүлүштөрү боюнча төмөндөгүдөй изомерлери бар:

1) Циклдеги көмүртектин атомдорунун санына жараша. Маселен составы C_5H_{10} болгон циклопарафиндердин төмөндөгүдөй изомерлери белгилүү:



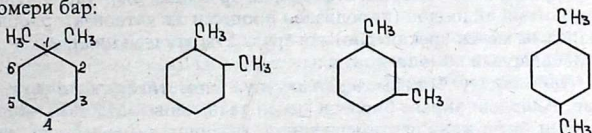
(Бул углеводороддор циклопентан, метилциклобутан, этилциклопропан деп аталат)

2) Циклдин капталындагы радикалдардын түзүлүшүнө жараша жана алардын санына жараша. Маселен капталдарында радикалдары бар составдары C_6H_{12} болгон циклоалкандардын төмөндөгүдөй изомерлери белгилүү:



(Бул углеводороддор метилциклопентан, этилциклобутан, 1,2-диметилциклобутан, н-пропилциклопропан, изопропилциклопропан, 1-метил-2-этилциклопропан, 1,2,3-триметилциклопропан деп аталат.)

3) Циклдин капталдарындагы радикалдардын жайланышына жараша. Маселен диметилциклогександын төмөндөгүдөй төрт изомери бар:



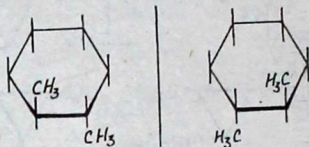
(Бул углеводороддордун аттары 1,1-диметилциклогексан, 1,2-диметилциклогексан, 1,3-диметилциклогексан, 1,4-диметилциклогексан.)

Циклоалкандардын геометриялык (цис-жана-транс-) изомерлери да белгилүү. Геометриялык изомерлердин пайда болушу үчүн циклдеги ар башка көмүртектердин атомдорунда турган эки суутектин атому алкил радикалы менен орун алмашуусу зарыл. Маселен:



(1,2-цис-диметилциклопропан жана 1,2-транс-диметилциклопропан)

Эгерде мындай молекулалардын (геометриялык изомерлердин) тегиздигинин симметриясы жок болсо, алардын (ошол эле молекулалардын) оптикалык изомерлери да болот. Маселен 1,2-жана 1,3-транс-диметилциклогександын молекулалары оптикалык активдүү. Төмөндө 1,2-транс-диметилгександын оптикалык изомери көрсөтүлгөн:



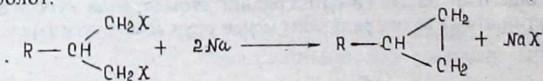
күзгү

АЛИЦИКЛДҮҮ БИРИКМЕЛЕРДИН АЛЫНЫШТАРЫ. Алициклдүү углеводороддордун ичинен циклопентан, циклогексан, циклогептан жана алардын гомологдору айрым бир нефтилердин составында кездешет (маселен Бакудагы нефтинин негизги составы циклопарафиндерден турат). Мындай углеводороддорго В.В.Марковниковдун сунушу боюнча “нафтендер” деген ат берилген (нафта-нефть). Демек, мындай нефтилерди ар кандай шарттарда кургак буулантып айдоодон (пиролиздөө процесси же катализаторлордун жардамы менен крекингдөө) жогоруда аты аталган циклоалкандар жана алардын гомологдору алынат.

Алициклдүү бирикмелерди алуунун синтетикалык жолдору да бар. Алардын айрым бирлери менен таанышыпыз. Маселен ацетилендин тетра-жана пентамерлениши, аллендин димерлениши, диен синтездери (I бөлүк, 107-жана 121-123-беттер).

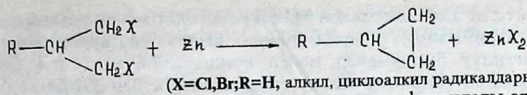
Булардан башка аларды синтездеп алуу жолдоруна төмөндөгүлөр тиешелүү:

а) 1,3-Дигалогеналкандарга металл түрүндөгү натрийди (Фрейд) таасир кылуудан циклопропан жана анын гомологдору пайда болот:

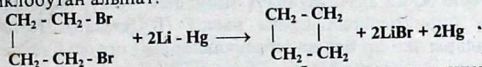


(X=Cl, Br, I)

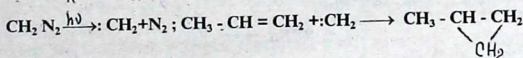
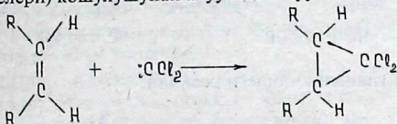
Бул реакция Вюрцтин реакциясына окшош, бирок бир эле молекуланын ичинде жүрөт. Продуктунун чыгышы анчейин көп болбойт. Ушул эле бирикмелерге спирттеги майдаланган цинкти таасир кылуудан (Г. Г. Густавсон) продуктунун чыгышы бир кыйла жогорулайт.



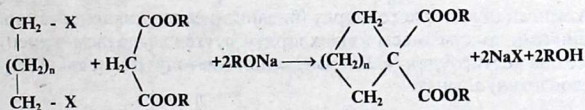
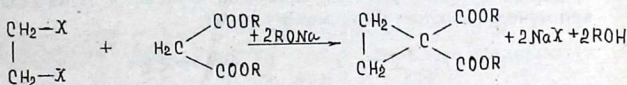
1,4-Дибромбутандын диоксандагы же тетрагидрофурандагы эритмесине литийдин амальгамасын таасир кылуудан жакшы чыгыш менен циклобутан алынат:



б) Практикада үч мүчөлүү алициклдүү бирикмелерди этилен катарындагы углеводороддорго карбендин (эки валенттүү көмүртектин бирикмелери) кошулушунан алуу ыңгайлуу:



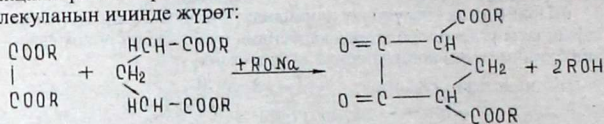
в) Натриймалон эфири 1,2-, 1,3-, 1,4- жана 1,5-дигалогендүү бирикмелер менен реакцияга кирип, циклде үчтөн алтыга чейинки көмүртектин атомдору бар алициклдүү бирикмелерди пайда кылат (В.Х.Перкин, кичүүсү):



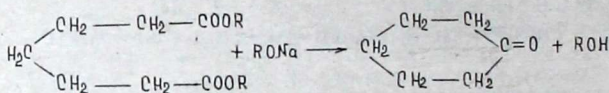
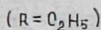
(X=Cl, Br, J; n=1,2,3; R=C₂H₅)

Бул синтезде адегенде малон эфири алкоголят менен реакцияга кирип, натриймалон эфири пайда кылат да, андан ары ал дигалогендүү бирикмелер менен конденсацияланат (I бөлүк, натриймалон эфири касиеттерин карагыла, 250-251-беттер).

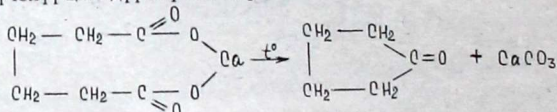
г) Эки негиздүү кислоталардын эфирлери алкоголяттардын катышуусунда татаал эфирдик конденсация реакцияларына кирип, беш жана алты мүчөлүү (циклдеги көмүртектердин саны) циклдүү бирикмелерди пайда кылат (В.Дикман). Конденсация реакциялары эки ар башка молекулалардын ортосунда же бир эле молекуланын ичинде жүрөт:



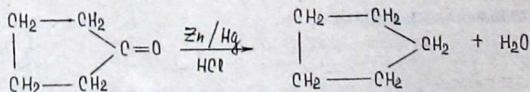
Бир эле молекуланын ичиндеги реакция:



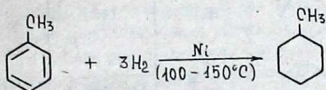
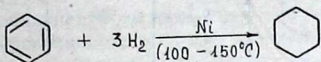
д) Молекуланын чынжырында алты жана андан көп көмүртек-тин атомдору бар эки негиздүү кислоталардын кальций же барий туздарын кургак буулантып айдоодон беш, алты жана андан да көп мүчөлүү циклдүү бирикмелер алынат:



Алынган циклдүү кетондорду (биздин мисалда циклопентанонду) цинктин амальгамасы жана хлордуу суутек кислотасы менен калыбына келтирүүдөн (Е.Клемменсендин методу) циклоалкандар (циклопентан) алынат:





Ароматикалык углеводороддорду катализаторлордун жардамы менен гидрирлөөдөн алты мүчөлүү циклопарафиндер пайда болот:















ж) Циклде 30 жана андан көп көмүртектин атомдору бар макроциклдүү бирикмелерди синтездөөдө, Л. Ружичка аларга туура келген эки негиздүү кислоталардын торий туздарын кургак буулантып айдоо методун колдонгон.

ФИЗИКАЛЫК КАСИЕТТЕРИ. Алициклдүү углеводороддордун эң жөнөкөйлөрү болгон циклопропан менен циклобутан кадимки шартта газ, калгандары сууда эрибеген, көпчүлүк уюлсуз эриткичтер менен бардык көлөмдө аралашкан суюк заттар. Циклдүү бирикмелер молекулада бирдей сандагы көмүртектин атомдору бар майлар катарындагы углеводороддордон жогорку температурада балкып эрийт, кайнайт жана алардын тыгыздыктары жогору болот. Кээ бир маанилүү алициклдүү углеводороддордун айрым физикалык касиеттери 1-таблицада келтирилген.

1-таблица

Аттары	Формуласы	Температурасы, °С		Тыгыздыгы d_4^{20}
		t бал.эр.	t кай.	
1	2	3	4	5
Циклопропан		-127,0	-34,5	0,688 (-40°C)
Циклобутан		-90,2	-12,5	0,7038 (0°C)
Циклопентан		-93,2	49,5	0,7510 (15°C)

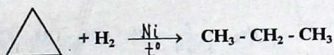
1	2	3	4	5
Циклогексан		6,5	80	0,779
Циклогептан		8,1	118	0,810
Циклооктан		14,8	148 (749 Hg мам.мм)	0,839
Циклобутен		-	2,0	0,733 (0°C)
Циклопентен		-93,3	44	0,7719
Циклопентади- ен-1,3		-	42,5	0,804
Циклогексен		-103,7	83	0,8102
Циклогексади- ен-1,3		-98	80,5	0,8404
Циклогексадиен-1,4		-	86-87	0,8471
Циклогептен		-	115	0,8228
Циклооктадиен-1,5		-57	144	0,887(0°C)
Циклооктатет- раен-1,3,5,7		-7	143	0,943(0°C)

ХИМИЯЛЫК КАСИЕТТЕРИ. Алициклдүү углеводороддордун химиялык касиеттери циклдеги көмүртектердин санына көз каранды. Кичине циклдүү бирикмелер, айрыкча алардын биринчи мүчөсү болгон циклопропан жана анын гомологдору, көпчүлүк химиялык касиеттери боюнча этилен катарындагы углеводороддорго окшош болуп, реагенттерди таасир кылганда молекуладагы цикл үзүлүп, аларга негизинен кошуп алуу реакциялары мүнөздүү. Циклобутандын жана анын гомологдорунун молекулаларында реагенттерге жана реакциялардын шартына жараша, же кошуп алуу, же орун алмашуу реакциялары жүрөт. Циклопентан болсо, айрым бир реагенттерди өтө катаал шарттарда кошуп алат да, ага жана анын гомологдоруна негизинен орун алмашуу реакциялары, ал эми циклогексанга жана андан көп мүчөлүү циклоалкандарга орун алмашуу реакциялары гана мүнөздүү. Алициклдүү углеводороддордун кошуп алуу реакциялары циклдин үзүлүшү менен жүрөт.

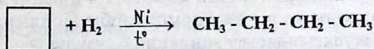
Төмөндө алициклдүү бирикмелерге мүнөздүү болгон реакциялар каралган.

а) Катализатордун катышуусунда (никель, палладий же платина металлдары) үч, төрт жана беш мүчөлүү циклопарафиндерди гидрирлөөдө циклдери үзүлүп, чектүү углеводороддор пайда болот.

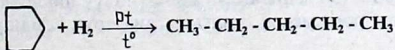
Циклопропанды никелдин же платинанын катышуусунда 100°C дан төмөнкү температурада ($50-80^{\circ}\text{C}$) гидрирлөөдөн пропан алынат:



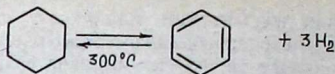
Ал эми циклобутанды бутанга айландыруу үчүн реакциянын температурасын $180-200^{\circ}\text{C}$ га чейин көтөрүү зарыл:



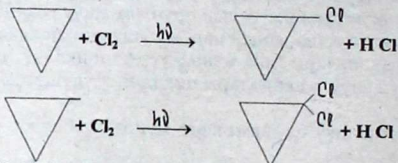
Циклопентанды гидрирлөөдөн анын циклы жогорку температурада (300°C) гана үзүлүп, пентан алынат:



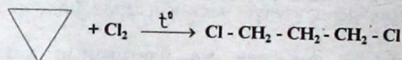
Циклогександы жана анын гомологдорун гидрирлөөчү катализаторлордун катышуусунда ысытканда, аларда дегидрирлөө реакциясы жүрүп, ароматикалык углеводороддор пайда болот:



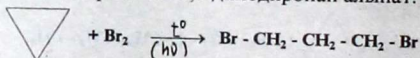
б) Циклоалкандар галогендер менен реакцияга кирип, ар түрдүү продуктуларды пайда кылат. Реакциянын натыйжасында тигил же бул продуктулардын пайда болушу — циклоалкандар менен галогендердин жаратылышына жана реакциянын шартына көз каранды. Маселен хлор менен циклопропандын ортосундагы фотохимиялык процесстен орун алмашуу (металепсия) реакциясы жүрүп, хлорциклопропан, андан ары 1,1-дихлорциклопропан алынат:



Эгерде ушул эле реакцияны температуранын жардамы менен жүргүзгөндө цикл үзүлүп, 1,3-дихлорпропан пайда болот:

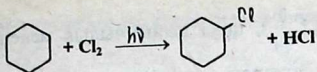


Ал эми циклопропан бром жана иод менен реакцияга киргенде жалгыз гана 1,3-дибром - же 1,3-диiodпропан алынат:

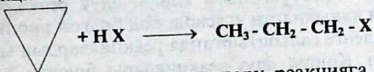


Циклобутан менен хлордун жана бромдун ортосунда реакция эки багытта жүрөт: биринчиси циклдин үзүлүшү менен, экинчиси металепсия реакциясы. Биринчисинен 1,4-дихлор же 1,4-дибромбутан, экинчисинен хлор же бромциклобутан алынат. Циклобутандын молекуласындагы циклдин үзүлүшү менен жүргөн реакциянын ылдамдыгы циклопропандын циклинин үзүлүшү менен жүргөн реакциядан алда канча жай болот.

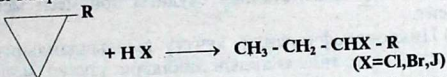
Циклопентан жана андан көп мүчөлүү циклоалкандар галогендер (хлор, бром) менен жалгыз гана орун алмашуу реакциясына кирет:



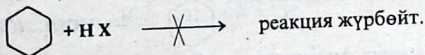
в) Циклопропан жана анын гомологдору галогендүү суутек кислоталары менен реакцияга кирип, галогеналкилдерди пайда кылат, б.а. реакция циклдин үзүлүшү менен жүрөт:



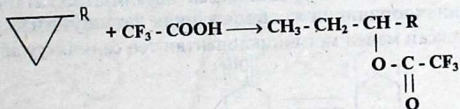
Эгерде циклопропандын гомологдору реакцияга кирсе, реакциянын багыты Марковниковдун эрежесине баш ийет:



Циклобутан жана андан көп мүчөлүү циклоалкандар галогендүү суутек кислоталары менен реакцияга кирбейт. Маселен:



г) Циклопропандын гомологдоруна кычкылтектүү күчтүү кислоталарды таасир кылганда цикл үзүлүп, кошулуу реакциясы жүрөт. Реакциянын багыты Марковниковдун эрежесине баш ийип, татаал эфирлер пайда болот. Маселен алкилциклопропан менен трифторуксус кислотасынан төмөндөгүдөй татаал эфир алынат:



Көп мүчөлүү циклоалкандар кычкылтектүү кислоталар менен мындай ажыроо реакциясына кирбейт. Жалпы эле циклопропандын гомологдорунун молекулаларынын циклинин үзүлүшү менен жүргөн реакциялар шакекчеден орун алмашкан атомдордун топторуна көз каранды. Эгерде циклопропандын капталында электрондук булуттарды өзүн көздөй тарткан атомдордун топтору

БИБЛИОТЕКА
Ошского государственного
университета

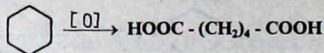
ИНВ № 887368

болсо (маселен - $\text{C} \begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{matrix}$), цикл кыйынчылык менен, тескерисинче

электрондук булуттарды өздөрүнөн түрткөн атомдордун топтору болсо (маселен алкил радикалдары), ал алда канча жеңил үзүлөт.

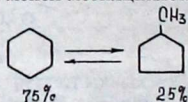
Жогоруда көрсөтүлгөндөй кошуп алуу реакциялары боюнча циклопропан каныкпаган углеводород болгон пропиленге окшош, бирок пропиленге салыштырганда реакциялардын ылдамдыгы жайыраак болот. Кошуп алуу реакциялары боюнча алардын айырмалары да бар. Маселен циклопропан пропиленден айырмаланып, калийдин перманганатынын суудагы эритмеси менен реакцияга кирбейт.

д) Циклопарафиндерди күчтүү кычкылдандыргычтар менен кычкылдандырганда алардын циклдери үзүлүп, молекуладагы көмүртектин саны өзгөрбөй эки негиздүү кислоталар пайда болот. Практикада циклогександы кычкылдандырып, адипин кислотасын алуунун мааниси бар:

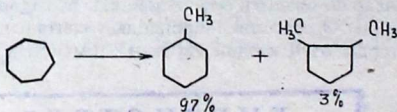


Кычкылдандыргыч катарында хромдун ангидриди же хром кислотасы колдонулат.

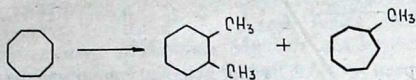
е) Төрт, беш, алты, жети жана сегиз мүчөлүү циклоалкандарга мүнөздүү реакция болуп, кээ бир кычкыл катализаторлордун жардамы менен алардын изомерлөө реакциясына кирүүсү эсептелет. Изомерлөө реакциялары циклдеги көмүртектин атомдорунун көбөйүшү же азайышы менен жүрөт. Маселен катализатор катарында алюминийдин хлоридинин же бромидинин катышуусунда, 30-80°C да циклогексан менен метилциклопентан тең салмактуу абалда турат:



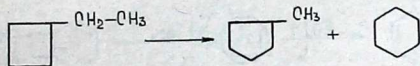
Ал эми циклогептан метилциклогексан менен диметилциклопентанга:



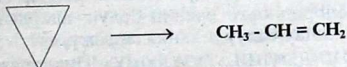
циклооктан диметилциклогексан менен метилциклогептанга:



этилциклобутан метилциклопентан менен циклогексанга
изомерленет:

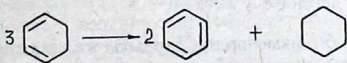
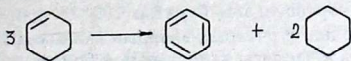


Циклопропанды 100°C да алюминийдин оксидинин үстүнөн өткөрүүдө ал толугу менен анын изомери болгон пропиленге айланат (В.И.Ипатьев):



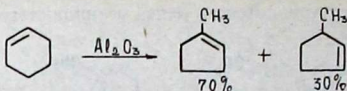
3) Жогорудагы реакциялардан башка циклопентан жана андан көп мүчөлүү циклоалкандар ачык чынжырлуу алкандар кандай реагенттер менен реакцияга кирсе, булар да ошол реагенттер менен ошондой эле орун алмашуу реакцияларына кирет.

Каныкпаган алициклдүү углеводороддордун ичинен циклогексен менен циклогексадиен-1,3 кадимки температурада эле катализатор катарында металл түрүндөгү платинанын же палладийдин катышуусунда бензол менен циклогексанга ажырайт:

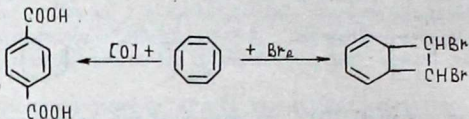


Бул процесстер Н.Д.Зелинскийдин “кайаланбас катализ реакциялары” деген ат менен белгилүү, анткени бензол менен циклогександын аралашмасынан циклогексен менен циклогексадиен-1,3 кайра алынбайт.

Циклогексен-1 ди 480°C алюминийдин оксидинин үстүнөн өткөрүүдөн 1-метилциклопентен-1 менен 1-метилциклопентен-2 нин аралашмасы алынат:



Циклооктантетраен — 1,3,5,7 галогендерди кошуп алууда бициклдүү бирикмелерге, ал эми кычкылдандырганда терефтал кислотасына изомерленет:



Мындан тышкары бардык каныкпаган алициклдүү углеводороддор жалпы химиялык касиеттери боюнча майлар катарындагы каныкпаган углеводороддорго окшош болуп, алардын молекулаларында негизинен кошуп алуу реакциялары жүрөт.

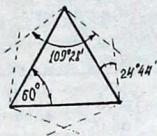
ЦИКЛОПАРАФИНДЕРДИН ТҮЗҮЛҮШҮ. Циклопарафиндердин молекуласында атомдор бири-бири менен sp^3 гибриддешкен орбиталдар аркылуу байланышса дагы, химиялык касиеттери боюнча алардын ичинен циклопропан менен циклобутан өзгөчө касиеттерге ээ болуп, айрым бир реагенттер менен кошуп алуу реакцияларна кирет, б.а. кичине циклдүү циклоалкандардын молекулалары туруксуз болушу жогоруда көрсөтүлгөн. Мындай кубулушту 1885-жылы А. Байер чыңалуу теориясы менен түшүндүргөн. Байердин теориясы боюнча циклдүү бирикмелерде көмүртек-көмүртек атомдорунун ортосундагы бурчтар $109^\circ 28'$ дан айырмаланса (туура тетраэдрдин бурчтары), алардын молекуласында чыңалуу пайда болуп, ал айырмасы канчалык чоң болсо, цикл ошончолук туруксуз болот деген ойду айткан.

Байер алициклдүү бирикмелердин бардыгы жалпак конфигурацияда болуп, алардагы атомдор бир тегиздикте жайланышат деп эсептеген. Демек, Байер боюнча циклопропандын молекуласы тен жактуу үч бурчтуктан туруп, көмүртек-көмүртек атомдорунун ортосундагы валенттүү бурчтар 60° га, ал эми циклобутандыкы 90° га, циклопентандыкы 108° га, циклогександыкы 120° га барабар болот.

Байер циклопарафиндердин молекуласындагы көмүртек-көмүртек атомдордун ортосундагы чыңалуу бурчтардын бирдигин нормалдуу тетраэдрдин бурчтары менен валенттүү бурчтардын айырмасынын жарымына барабар деп эсептеген, б.а. циклопропандын чыңалуу бурчунун бирдиги:

$$\alpha = (109^{\circ} 28' - 60^{\circ})/2 = +24^{\circ} 44' \text{ га барабар болот.}$$

Циклопропандын молекуласынын мындай абалы 1-сүрөттө көрсөтүлгөн.



1-сүрөт

Жогорку метод менен эсептеп чыкканда чыңалуу бурчтарынын бирдиги циклобутандыкы $+9^{\circ}44'$ га, циклопентандыкы $+0^{\circ}44'$ га, циклогександыкы $-5^{\circ}16'$, циклогептандыкы $-9^{\circ}33'$ га, циклооктандыкы $-12^{\circ}51'$ га барабар. Демек, мындай эсептөөлөр боюнча циклопарафиндердин эн туруктуусу циклопентан, андан кийин циклогексан, циклобутан менен циклогептандыкы болжол менен бирдей, ал эми молекулада сегиз жана андан көп көмүртектин атомдору бар циклоалкандардын туруктуулугу азая берүү керек эле. Чындыгында, жогоруда циклопарафиндердин химиялык касиеттеринде көрсөтүлгөндөй циклопентандын, айрыкча циклогександын молекулалары ар түрдүү химиялык реагенттердин таасирине өтө туруктуу келет. Ушундай эле касиеттерге молекуланын циклинде жети жана андан көп көмүртектин атомдору бар циклопарафиндер да ээ болуп, кошуп алуу реакцияларына кирбей, орун алмашуу реакцияларына гана кирет, б.а. алар химиялык касиеттери боюнча ачык чынжырлуу парафиндерге окшош.

Алициклдүү бирикмелердин ичинен циклопропан менен циклобутан (айрыкча циклопропан) башка циклопарафиндердикинен айырмаланган өзгөчө физикалык касиеттерге ээ. Маселен циклопропандын физикалык касиеттеринин өзгөчөлүктөрү төмөндөгүдөй.

Эгерде чектүү углеводороддордун молекуласындагы метилен

тобунун (CH_2) күйүү жылуулугу $\Delta H_{\text{CH}_2} = 157,4$ ккал/моль го барабар болсо, циклопропандын метилен тобунун күйүү жылуулугу $\Delta H_{\text{CH}_2} = 166,6$ ккал/моль го барабар, б.а. циклопропандын молекуласындагы CH_2 - тобу толук күйгөндө, ациклдүү углеводороддун молекуласынын CH_2 - тобунун толук күйүшүнө салыштырганда 9,2 ккал/моль жылуулукту көп бөлүп чыгарат. Айрым бир циклопарафиндердин күйүү жылуулугу 2-таблицада келтирилген:

2-таблица

Циклопарафиндер	CH_2 -тобунун күйүү жылуулугу ΔH_{CH_2} , ккал/моль	$H_{\text{CH}_2}-157,4$	Молекуланын ашык энергиясы, ккал/моль
Циклопропан	166,6	9,2	27,6
Циклобутан	164,0	6,6	25,4
Циклопентан	158,7	1,3	6,5
Циклогексан	157,4	0	0
Циклогептан	158,3	0,9	6,3
Циклооктан	158,6	1,2	9,6
Циклононан	158,7	1,3	11,7
Циклодекан	158,6	1,2	12,0
Циклоундекан	158,4	1,0	11,0
Циклододекан	157,6	~ 0	0
Циклотридекан	157,8	~ 0	0
Циклотетрадекан	157,4	0	0
Циклопентадекан	157,5	~ 0	0
Циклогептадекан	157,2	~ 0	0

Ал эми циклобутанды толук күйгүзгөндө анын молекуласындагы метилен (CH_2) тобунан ациклдүү углеводороддордун метилен топторуна караганда 6,6 ккал көп жылуулук бөлүнүп чыгат экен (2-таблицаны карагыла). Мындан циклопропан менен циклобутандын метилен топтору ациклдүү углеводороддордун метилен топторунан көбүрөөк энергияны кармап турат деп түшүнүү керек. Демек, чыңалуу теориясы боюнча циклопропан жана циклобутан туруксуз келет да, аларда реакция циклдин үзүлүшү менен оной жүрөт.

*Молдук заттын толук күйүшүнөн бөлүнүп чыккан жылуулук - күйүү жылуулугу деп аталат.

Натыйжада, бул теориядан циклопентан менен циклогександан көп мүчөлүү циклоалкандардын да күйүү жылуулуктары жогору болуп, циклда көмүртектин саны көбөйгөн сайын ал чоңдук (күйүү жылуулугу) түз сызыктуу жогорулаш керек эле. Бирок, циклоалкандардын молекуласында мындай закон ченемдүүлүк жок, ал гана эмес тескери кубулуш байкалат. Таблицада көрсөтүлгөндөй, циклда төрттөн көп көмүртектин атомдору бар циклоалкандарды күйгүзгөндө алардын составындагы CH_2 тобунан бөлүнүп чыккан жылуулук 157,4 ккал дан көп айырмаланбайт. Алардын ичинен башка циклопарафиндерге салыштырганда Байердин теориясы боюнча эң туруктуу деп эсептелген циклопентандын молекуласындагы CH_2 - тобунан гана көбүрөөк жылуулук бөлүнүп чыгат (1,3 ккал). Циклда жетиден он экиге чейинки көмүртектин атомдору бар бирикмелерди күйгүзгөндө CH_2 - тобунан бөлүнүп чыккан жылуулук циклопентандыкына жакын (бирок азыраак) же аны менен бирдей (маселен циклононандыкы). Ал эми циклогексан менен молекулада он эки жана андан көп көмүртектин атомдору бар бирикмелердин CH_2 - тобунан бөлүнүп чыккан жылуулук ациклдүү бирикмелердики менен бирдей.

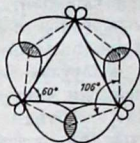
Жогорудагы маалыматтар боюнча циклопропандын молекуласын күйгүзгөндө нормалдуу углеводороддорго салыштырганда көбүрөөк жылуулук бөлүп чыгаргандыктан, анын C—C байланышынын энергиясы аз болуп, аралыгы 1,54 Å дан узун болуш керек эле. Чындыгында, физикалык методдор менен далилдегендей, циклопропандын C—C байланышынын аралыгы кыскарып, ал 1,526 Å га барабар. Бул анын экинчи өзгөчөлүгү.

Циклопарафиндердин теорияга туура келбеген айрым бир химиялык жана физикалык касиеттери алардын молекуласындагы C—C байланыштардын өзгөчө мүнөздөрүнөн (кичине циклдүү бирикмелер) жана циклдеги атомдордун ар башка мейкиндиктерде жайланышынан (орточо жана макроциклдүү бирикмелер) келип чыгат, б.а. ар түрдүү циклопарафиндердин касиеттеринин өзгөчөлүктөрү алардын түзүлүшүнө көз каранды болот. Азыркы мезгилде циклопарафиндердин түзүлүштөрү, натыйжада алардын касиеттери төмөндөгүдөй түшүндүрүлөт.

Циклопропандын молекуласында кванттык-механикалык эсептөөлөр көрсөткөндөй циклдеги көмүртектин атомдорунун орбиталдары байланыштарды пайда кылганда тең жактуу үч бурчтуктардай 60° га эмес, алардын бурчтары 106° га барабар. Көмүртектин атомдорундагы sp^3 гибриддешкен электрондук булуттар,

ациклдүү каныккан углеводороддордун С—С байланыштарындагы электрондук булуттардай бири-бирин жаап, симметриялуу цилиндр сыяктуу σ -байланышты (7-сүрөт, I бөлүк, 31-бетти карагыла) пайда кыла албайт. Анткени циклопропандын sp^3 гибриддешкен электрондук булуттары негизинен тең жактуу үч бурчтуктардын сырткы жагында жайланышып, ал булуттардын бирин-бири жабышы толук болбой, ийилген түрүндөгү “банан формасындагы байланышты” пайда кылат (2-сүрөт).

2-сүрөт

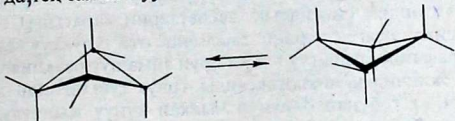


Натыйжада, циклопропандын С—С атомдорунун sp^3 гибриддешкен электрондук булуттарынан пайда болгон байланыш, ациклдүү каныккан углеводороддордун С—С атомдорунун σ -байланышынан айырмаланып турат. Бул байланыш көмүртектердин атомдорунун ортосундагы π -байланышты өтө аз болсо да анча-мынча элестетет. Ушул эле себептен циклопропандын С—Н атомдорунун ортосундагы бурчтар 116° га барабар. Демек, циклопропандын химиялык жана физикалык касиеттеринин өзгөчөлүктөрү анын молекуласындагы байланыштардын башка молекулалардын байланыштарынан айырмаланып турушу менен түшүндүрүлөт.

Циклобутандын молекуласындагы С—С байланыштар циклопропандын С—С байланыштарына салыштырганда нормалдуу σ -байланышка окшош, б.а. sp^3 орбиталдардын бирин-бири жабышынан пайда болгон байланыш симметриялуу цилиндрге өтө жакын. Натыйжада анын молекуласынын валенттүү бурчтарында чыңалуу болбой, ал ар түрдүү реагенттердин таасирине циклопропандан туруктуураак келет.

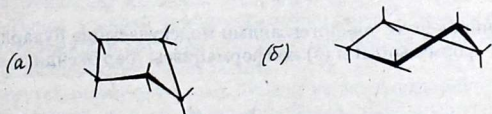
Циклобутандын түзүлүшүнүн эң негизги артыкчылыктары, анын молекуласындагы төрт көмүртектердин атомдорунун бир тегиздикте жайланышпай, бир көмүртектин атомунун жалпак тегиздиктен сырткары чыгып турушу жана С—С атомдорунун ортосундагы аралыктын нормалдуу С—С байланыштан узундугу ($1,57 \text{ \AA}$ га барабар) эсептелет. Мындай кубулуш молекуланын ичиндеги бар болгону $2,2 \text{ \AA}$ аралыкта жайланышкан 1,3-абалындагы көмүртек-

тин атомдорундагы суутектин атомдорунун же алар менен орун алмашкан башка атомдордун же атомдордун топторунун бирин-бири түртүшүнөн пайда болушу мүмкүн. Натыйжада, бул атомдордун же атомдордун топторунун бирин-бири түртүшүнөн тик бурчтуу төрт бурчтук болгон молекула ийилип (кабырылып), төрт көмүртектин бирөө тегиздиктен тынымсыз $\sim 25-30^\circ$ га чыгып туруп, эки ар башка конформацияны пайда кылат жана C—C атомдордун аралыктарын узартат. Мындай конформациялар бири-бирине өтө тез өтөт да, тең салмактуу абалда турат:



Кадимки шартта буларды бөлүп алууга мүмкүн эмес. Бирок, төмөнкү температурада “тондуруунун” натыйжасында аларды бири-биринен бөлүп алууга болот.

Циклопентандын тең жактуу беш бурчтук болгон молекуласындагы валенттүү бурчтары (108°C) нормалдуу тетраэдр бурчтарынан ($109^\circ 28'$) өтө эле аз айырмаланып турат. Демек, көмүртектин атомдору бир тегиздикте жайланышып, циклопентандын молекуласында практика жүзүндө чыңалуу болбош керек. Чындыгында көмүртектин атомдору бир тегиздикте жайланышат деп эсептегенде, жанаша турган ал атомдордогу суутектин атомдору бири-бири менен түртүшүүсүнүн натыйжасында молекула ийилип (кабырылып), бир көмүртектин атому тегиздиктен тынымсыз 0,4 Å га сыртка чыгып туруп, циклопентандын бир нече конформацияларын пайда кылат. Мындай конформациялардын энергия жагынан туруктуусу конверт [C_s - (a)] жана жарым кресло [C_2 - (б)] формасындагылар эсептелет:

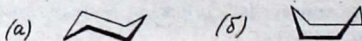


Конверт жана жарым кресло формасындагы циклопентандын молекуласындагы көмүртектин атомдору бир тегиздикте жайланышып, алардын валенттүү бурчтары $109^\circ 28'$ га барабар

болуп, анын молекуласында эч кандай чыңалуу болбойт. Натыйжада циклопентандын цикли ар түрдүү реагенттердин таасирине туруктуу келет.

Циклогександын молекуласындагы көмүртектердин атомдору бир тегиздикте жайланышат деп эсептегенде, ал тең жактуу алты бурчтуктан туруп, анын C—C атомдорунун ортосундагы бурчтар 120° га барабар болоор эле. Натыйжада мындай молекулада чыңалуу пайда болуп ($109^\circ 28'$ дан айырмалангандыктан), ар түрдүү реагенттердин таасирине цикл туруксуз болмок. Бирок, жогоруда көрсөтүлгөндөй (химиялык касиеттерин карагыла), биринчиден анын цикли реагенттердин таасирине өтө туруктуу келип, ациклдүү парафиндер сыяктуу эле ал орун алмашуу реакцияларына гана кирет. Экинчиден, циклогександы толук күйгүзгөндө анын метилен (CH_2 -) тобунан бөлүнүп чыккан күйүү жылуулугу ($157,4$ ккал/ моль) ациклдүү парафиндердин метилен тобунан бөлүнүп чыккан күйүү жылуулугу менен бирдей (2-таблицаны карагыла). Демек, бул касиеттери боюнча циклогександа чыңалуу болбой, анын валенттүү бурчтары $109^\circ 28'$ га барабар деп ойлоого болот. Мындай абалга циклогександын көмүртек атомдору бир тегиздикте жайланышпай, анын молекуласы жалпак болбогон учурда гана ээ болмок, б.а. молекуладагы бурчтар $109^\circ 28'$ га барабар болуш үчүн циклогексан бир нече конформацияларды пайда кылышы керек.

1890-жылы эле Саксе циклогександын көмүртек атомдору бир тегиздикте жайланышпайт деген ойду айткан. Циклогександын молекуласынын валенттүү бурчтарында чыңалуу болбой, ал кресло (а) жана ванна (б) түрүндөгү формалардан турарын 1919-жылы Э. Мор көрсөткөн:



Кийинчерээк циклогександын молекуласында булардан башка твист формасындагы (в) конформациясы бар экендиги далилденген:

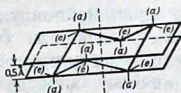


Бул конформациялар бири-бирине тынымсыз өтүп турган тең салмактуу абалда болот:



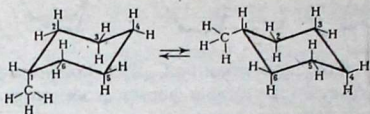
Физикалык методдор көрсөткөндөй, бул конформациялардын ичинен эң туруктуусу болуп кресло формасы эсептелет. Ал калган конформацияларга салыштырганда $6,9$ ккал/моль го туруктуу келет. Натыйжада бөлмө температурасында жогорудагы тең салмактуулуктун $99,9\%$ ти кресло формасында болот.

Кресло формасындагы циклогександын көмүртек атомдору эки тегиздиктен орун алышкан (үчөө бир тегиздиктен, калган үчөө экинчи тегиздиктен). Тегиздиктер бири-бири менен параллелдүү жайланышып, алардын аралыгы $\sim 0,5$ Å га барабар. Алты көмүртектин атомундагы он эки суутектин атомдору экиге бөлүнүп, алтоо молекуланын симметриялуу огуна параллель түрүндө, калган алтоо окко $109^{\circ}28'$ багытталган. Булардын биринчиси аксиалдык (а), экинчиси экваториалдык (е) суутектердин атомдору деп аталат. Циклогександын кресло формасындагы түзүлүшү төмөндөгүдөй:



Эгерде циклогександын молекуласындагы бир суутектин атомун башка атом же атомдордун топтору менен орун алмаштырганда (маселен хлордун атому же метил тобу менен), ал атом же атомдордун тобу молекуланын аксиалдык абалында жайланышабы же экваториалдык абалында жайланышабы деген суроо туулат. Чындыгында мындай процесстен кийин (орун алмашуу процесси) циклогександын бир гана туундусу (маселен хлорциклогексан же метилциклогексан) пайда болот.

Демек, суутек менен орун алмашкан атом же атомдордун топтору, же аксиалдык, же экваториалдык абалда жайланышкан, же болбосо тең салмактуу изомерлерден турат деп ойлоого болот. Эксперимент көрсөткөндөй, мындай молекула бири-бирине өтө тез өткөн тең салмактуу кресло формасындагы төмөндөгүдөй конформациядан турат:



Мындай процесс циклдин инверсиясы, анын бири-бирине өтүш ылдамдыгы инверсиянын тегиздиги деп аталат. Циклогександын өзүндө мындай процесс 1 секундада 10^6 жолу кайталанат.

Циклогександын жогорку эки конформерлеринин ичинен экваториалдык абалы аксиалдык абалынан $\sim 1,6$ ккал/моль го туруктуу келет. Маселен метилциклогександын молекуласы, 25°C та 95% экваториалдык, 5% аксиалдык формасынан турат. Аксиалдык жана экваториалдык изомерлердин (конформерлердин) бири-бирине өтүшү (тең салмактуулугу) өтө эле аз активдешүү энергиясын талап кылгандыктан, алардын ар бирин өз алдынча эркин түрүндө бөлүп алуу мүмкүн эмес.

Циклоалкандар негизинен органикалык синтездерде колдонулат. Маселен циклогександан капролактан менен адипин кислоталары алынат. Алар капрон менен найлонду алуудагы баштапкы продуктулар болуп эсептелет. Булардан башка, циклопентан менен циклогексан көп сандаган органикалык заттарга эң жакшы эриткичтер. Ал эми циклопропан хирургиялык операцияларда наркоз катарында колдонулат. Ал адамдын организмине эч зыян келтирбейт.

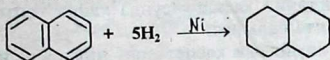
3. БИ- ЖАНА ПОЛИЦИКЛДҮҮ КАНЫККАН УГЛЕВОДОРОДДОР

Каныккан бициклдүү, трициклдүү жана тетрациклдүү углеводороддорго C_nH_{2n-2} , C_nH_{2n-4} , C_nH_{2n-6} деген жалпы формулалар туура келет. Алардын ичинен эң негиздүүлөрү — декалин ($C_{10}H_{18}$) жана адамантан ($C_{10}H_{16}$).

Декалин же декагидронафталин - илимий номенклатура боюнча бицикло - [4,4,0]-декан деп аталып, ал конденсацияланган циклогександын эки шакекчесинен турат:



Декалин — нафталинди катализаторлордун жардамы менен гидрирлөөдөн алынат:



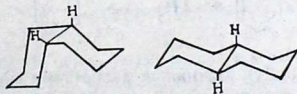
Реакциянын натыйжасында цис- жана транс- декалиндин аралашмасы пайда болот. Алардын физикалык касиеттери 3-таблицада келтирилген.

3-таблица

Аттары	t бал. эр. °C	t кай. °C	d_4^{20}	n_D^{20}
Цис - Декалин	- 43,3	194,6	0,898	1,482
Транс - Декалин	- 31,3	185,4	0,871	1,4713

Нафталинди платинанын катышуусунда гидрирлөөдөн негизинен цис-ал эми Сабатье менен Сандерандын методу менен (катализатор Ni) гидрирлөөдөн негизинен транс-декалин алынат. Аларды бири-биринен буулантып айдоо жолу менен бөлүп алууга болот.

Декалинди кресло түрүндөгү циклогександын молекулаларынын конденсацияланышынан пайда болгон бирикме сыяктуу кароого болот. Анын цис- жана транс-изомерлери жалпыланышкан көмүртектердин атомдорундагы суутектин атомдорунун мейкиндикте жайланышы менен байланыштуу. Эгерде ал суутектин атомдору циклдүү системанын бир жагында жайланышса цис-, карама-каршы жактарында жайланышса транс-декалин болуп эсептелет:



Декалин негизинен эриткич катарында колдонулат.

Адамантан ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}$) - камфордун начарыраак жыты бар, 269°C да балкып эрүүчү, түссүз кристалл; сууда эрибейт. Анын структурасы (7-беттен карагыла) алмаздын кристалл торчосуна окшош.

Адамантан биринчи жолу нефтинин составынан бөлүнүп алынган. Дициклопентадиенди гидрирлөөдөн пайда болгон продуктуна алюминийдин хлоридинин катышуусунда кайра топтоштуруудан синтетикалык адамантан алынат.

Адамантандын химиялык касиеттери циклоалкандардыкына окшош болуп, анда негизинен электрофилдик орун алмашуу реакциялары жүрөт. Анын айрым бир туундулары вирустарды өлтүрүүчү күчтүү заттар. Ошондуктан адамантандын туундуларын изилдөөгө азыркы мезгилде көп көңүл бурулуп жатат.

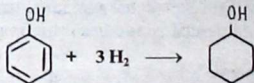
4. АЛИЦИКЛДҮҮ УГЛЕВОДОРОДДОРДУН ТУУНДУЛАРЫ

Азыркы күндөрдө моноциклдүү циклоалкандардын туундуларынын ичинен циклопентан менен циклогександын кислоталарынын жана циклогександын спирти менен кетонунун практикада мааниси бар.

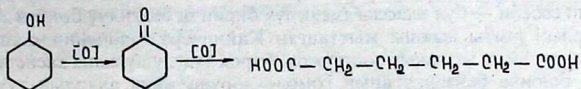
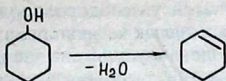
Циклопентандан алынган карбон кислоталары циклогександан алынган кислоталар менен бирдикте нафтен кислоталары деп аталып, айрым бир нефтилердин белгилүү фракцияларынан бөлүнүп алынат. Нафтен кислоталарынын кээ бир туздары ар түрдүү учма олифтердин кычкылданышына жана полимерленишине инициатор, кээ бирлери практикада эмульгаторлор жана инсектициддер катарында колдонулат.

Циклогександын эн жөнөкөй туундуларынын бири — циклогексанол ($C_6H_{11}OH$). Ал камфордун жыты бар, сууда начар эрүүчү, $25^{\circ}C$ да балкып эрип, $161^{\circ}C$ да кайноочу түссүз кристалл.

Циклогексанол техникада катализатордун жардамы менен (Ni) фенолду $150^{\circ}C$ да гидрирлөөдөн алынат:



Циклогексанолдун химиялык касиеттери майлар катарындагы экинчилик спирттердикине окшош. Маселен катализаторлордун катышуусунда (Al_2O_3 же $KHSO_4$) дегидратациялоодо ал циклогексенди, хромдун аралашмасы же азот кислотасы менен кычкылдандырганда реакциянын шартына жараша циклогексанонду же адипин кислотасын пайда кылат:



Экинчи реакциядан пайда болгон циклогексанон менен адипин кислотасы капрон менен найлонду синтездөөдөгү аралык продуктулар.

Циклогексанон ($C_6H_{10}O$) — жагымдуу жыты бар, $199,6^\circ C$ да кайноочу түссүз суюктук. Ал циклогексанолду же катализаторлордун жардамы менен циклогександы кычкылдандыруудан алынат.

Циклогексанондун химиялык касиеттери майлар катарындагы кетондордукуна окшош. Циклогексанон практикада капрон менен найлонду синтездөөдөн башка эриткич катарында колдонулат.

Алициклдүү углеводороддордун, айрыкча беш, алты жана андан көп мүчөлүү циклоалкандардын калган туундуларынын касиеттери майлар катарындагы каныккан углеводороддордун туундуларынын касиеттеринен айырмаланбайт.

II БӨЛҮМ

АРОМАТИКАЛЫК УГЛЕВОДОРОДДОР ЖЕ АРЕНДЕР

Молекулалары көмүртек менен суутектин атомдоруна гана турган, көмүртектин атомдору бири-бири менен кезектешкен жөнөкөй жана кош байланыштар аркылуу байланышкан алты мүчөлүү карбоциклдүү органикалык бирикмелер ароматикалык углеводороддор же арендер деп аталат. Арендердин эң жөнөкөйү жана практикада маанилүүсү — бензол. Бензол — молекуласында алты көмүртектин жана алты суутектин атомдору бар углеводород (C_6H_6), б.а. ал - циклогексатриен. Демек, мындай молекулалардын составындагы көмүртектин проценттик саны бул мезгилге чейинки каралган углеводороддордон алда канча көп болуп, алар тышкы көрүнүшү боюнча өтө каныкпаган углеводороддорго тиешелүү. Мындай углеводороддордун жалпы формуласы C_nH_{2n-6} ($n=6$ жана андан көп бүтүн сандар) менен туюн-

тулса дагы, алар каныкпаган углеводороддордон айырмаланып, өзгөчө физикалык жана химиялык касиеттерге ээ.

Бензолдун, анын гомологдорунун жана алардын туундуларынын “ароматикалык” (гректин “aromatos” — “жыпар жыттуу”, “жагымдуу жыттуу” деген сөзүнөн алынган) деп аталып калышынын себеби — бул класска тиешелүү биринчи белгилүү болгон заттардын жыты жакшы жыттанган. Кийинчерээк анчейин жакшы жыттуу эмес же такыр жыты жок, бирок түзүлүшү жана касиеттери боюнча бензолго, анын гомологдоруна жана алардын туундуларына окшош заттар табылган. Ошондуктан алардын бардыгы үчүн жытына карабастан түзүлүшүнө, физикалык жана химиялык касиеттерине карап, тарыхый “ароматикалык” деген аты сакталып калган. Кийинки жылдарда “ароматикалык углеводороддор” жана “ароматикалык бирикмелер” деген терминдердин ордуна “арендер” жана “арендердин туундулары” деген терминдер практикада көбүрөөк колдонулууда.

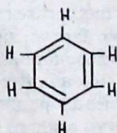
Алар молекуладагы циклдердин санына жараша моноциклдүү жана полициклдүү арендерге бөлүнөт. Моноциклдүү арендерге бензол, анын гомологдору жана алардын туундулары тиешелүү. Аларды бензол катарындагы арендер деп да атоого болот. Полициклдүү бирикмелер өз учурунда изоляцияланган жана конденсацияланган арендер болуп экиге бөлүнөт.

БЕНЗОЛ КАТАРЫНДАГЫ АРЕНДЕР

I. БЕНЗОЛ ЖАНА АНЫН ТҮЗҮЛҮШҮ

Бензолду биринчи жолу 1825-жылы М.Фарадей таш көмүрдү кургак буулантып айдоодон алынган жарык кылуучу газдын составынан бөлүп алса дагы, анын түзүлүшү көп жылдарга чейин белгисиз болуп келген.

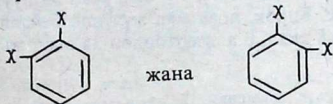
1865-жылы А.Кекуле бензолго төмөндөгүдөй циклдүү формуланы — циклогексатриен-1,3,5ти сунуш кылган:



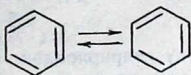
же



Бул структуралык формула бензолдун молекуласындагы атомдордун байланыштарын туура көрсөткөнү менен анын жетишпеген жактары да бар болучу. Маселен молекуладагы катар турган эки көмүртектин атомундагы суутектин атомдорун башка эки окшош атомдорго же атомдордун топторуна орун алмаштыруудан байланыштардын мүнөзүнө жараша төмөндөгүдөй “эки изомер” келип чыгышы керек эле:



Чындыгында жогорудагы “эки изомер” бир эле затка тиешелүү. Ошондуктан Кекуле бензолдун молекуласы бири-бирине өтө тез өтүп турган осцилляцияланган байланыштардан турат деген ойду айткан (осцилляция латындан “oscillum” — “термелүү” деген сөзүнөн алынган):



Эгерде бензолдун түзүлүшү Кекуле сунуш кылган формулага туура келсе, ал циклогексатриен – 1,3,5-ке тиешелүү болуп, циклогексен жана циклогексадиен сыяктуу эле кадимки кычкылдандыргычтар менен кычкылдануу реакциясына кирип, айрым бир, маселен суутектин, галогендердин, галогендүү суутектердин молекулаларын оңой кошуп алмак. Бирок, бензол башка каныкпаган алициклдүү углеводороддордон төмөндөгүдөй химиялык жана физикалык касиеттери боюнча айырмаланып турат:

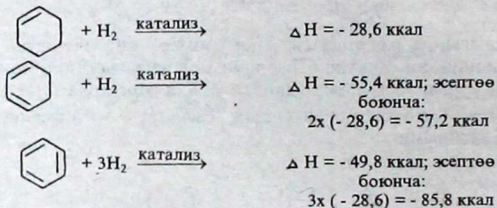
а) Бензолго кошуп алуу реакцияларына салыштырганда орун алмашуу реакциялары (иондук механизм менен) көбүрөөкмүнөздүү.

б) Бензол кадимки кычкылдандыргычтарга (KMnO_4 , $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) алифатикалык чектүү углеводороддордон да туруктуу болот (бензолдун бул эки өзгөчөлүктөрү төмөндө моноциклдүү арендердин химиялык касиеттеринде каралган).

в) Бензолду гидрирлөөдө бөлүнүп чыккан жылуулук жана анын күйүү жылуулугу циклогексатриенди гидрирлөөдөгү жана күйгүзүүдөгү бөлүнүп чыккан жылуулуктардан төмөн.

Гидрирлөө жылуулугу болуп 1 моль бирикмени гидрирлөөдө

бөлүнүп чыккан жылуулук эсептелет. Ар бир С—С кош байланышты гидрирлөөдө ~28-30 ккал жылуулук бөлүнүп чыгары белгилүү. Маселен циклогексенди гидрирлөөдө 28,6 ккал, ал эми циклогексадиенди гидрирлөөдө 55,4 ккал, б.а. циклогексенге салыштырганда циклогексадиенден ~ эки эсе көп жылуулук бөлүнүп чыгат. Демек, циклогексенге салыштырганда циклогексатриенди гидрирлөөдө үч эсе көп же $28,6 \times 3 = 85,8$ ккал жылуулук бөлүнүп чыгышы керек эле. Бирок, практика жүзүндө бензолду гидрирлөөдө бар болгону 49,8 ккал, б.а. эсептөөдөн 36 ккал жылуулук аз бөлүнүп чыгат:

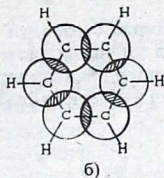
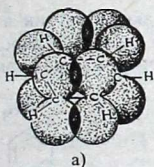


Жогорку үч продуктуну гидрирлөөдөн, акырында циклогександын пайда болгондугу көрүнүп турат.

Бензолду күйүзгөндө да циклогексатриенге салыштырганда ал 36 ккал жылуулукту аз бөлүп чыгарат. Демек, бул маалыматтар циклогексатриенден бензол 36 ккал энергияны аз кармап тураарын же ал циклогексатриенден 36 ккал га туруктуу болорун түшүндүрөт, б.а. бензолдун конъюгирлешүү энергиясы 36 ккал/моль го барабар.

г) Эгерде бензолдун түзүлүшү Кекуле сунуш кылган формулага туура келсе, б.а. ал циклогексатриен болсо, анда С—С жөнөкөй байланыштардын аралыгы, 1,54 Å, ал эми С—С кош байланыштардын аралыгы 1,34 Å болмок. Кийинки жылдарда гана физикалык методдордун жардамы менен (рентген структуралык анализ) бензолдун молекуласындагы бардык атомдор бир тегиздикте жайланышып, С—С атомдордун аралыгы 1,39 Å га, ал эми С—Н атомдордуку 1,09 Å га барабар болуп, атомдордун ортосундагы бурчтар (С—С—С жана С—С—Н) 120°ту түзөөрү далилденди. Демек, бензолдун молекуласында С—С атомдордун ортосунда чыныгы жөнөкөй байланыштар да, жана чыныгы кош байланыштар да жок экен.

Бензолдун чыныгы түзүлүшү кванттык-механикалык эсептөөлөр менен ушул кылымдын отузунчу жылдарында гана ачык-айкын болду. Ал төмөндөгүдөй. Бензолдун молекуласындагы бир көмүртектин атому коңшусундагы эки көмүртектин жана бир суутектин атому менен sp^2 гибриддешкен электрондук булуттар аркылуу бир тегиздикте жайланышкан үч σ -байланышты пайда кылат. Натыйжада ар бир көмүртектин атомунда бирден электрондор бош калат. Ал электрондордун формасы көлөмдүү сегиз же гантель сыяктуу экендиги белгилүү. Мындай электрондор тегиздикке перпендикулярдуу жайланышып, алардын булуттары бирин-бири жабышынан жаңы алты π -байланыштар пайда болот. Схема түрүндө бензолдун мындай түзүлүшү 3а-, анын үстүнөн караганда көрүнүшү 3б-сүрөттө көрсөтүлгөн.



3-сүрөт

Бул сүрөттө көрсөтүлгөндөй электрондун тыгыздыгы бензолдун молекуласындагы бардык көмүртектин атомдорунда текши жайланышкан. Демек, бензолдун молекуласынын түзүлүшүн төмөндөгүдөй көрсөтүү туура:



Бензол үчүн бул формула кийинки жылдарда кенен колдонулуп келе жатат. Бирок, бензолдун чыныгы түзүлүшүн жогорудагыдай деп эсептеп, жетишкен жана жетишпеген жактарын эске алып, 1865-жылы сунуш кылган Кекуленин формуласын да практикада колдонууга болот.

Жөнөкөй жана кош байланыштары кезектешип жайланышкан арендерден башка конъюгирлешкен циклдүү углеводороддордун, иондордун жана гетероциклдүү бирикмелердин “ароматтуулугун” мүнөздөөчү Э.Хюккелдин эрежеси да колдонулат. Бул эреже боюнча жогорулатылган термодинамикалык туруктуулукка молекулада 2,6,10,14... жана дагы ушул сыяктуу π -электрондору бар жал-

пак түзүлүштөгү, конъюгирлешкен байланыштуу циклдүү бирикмелер тиешелүү. Хюккелдин эрежесинде π -электрондордун саны $4n+2$ деген жалпы формула менен туюнтулат ($n=0, 1, 2, 3, \dots$)

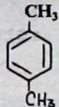
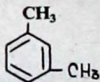
(Аренддерден башка “ароматтуу” бирикмелер XII жана XIII бөлүмдөрдө каралган.)

2. БЕНЗОЛДУН ГОМОЛОГДУРУ, АЛАРДЫН ИЗОМЕРЛЕРИ ЖАНА НОМЕНКЛАТУРАЛАРЫ.

Бензолдун молекуласындагы бир суутектин атомун метил радикалы менен орун алмаштыруудан анын биринчи гомологу — метилбензол же т о л у о л алынат:



Эгерде бензолдун молекуласындагы эки суутектин атому эки метил радикалдары менен орун алмашса, алардын ядрогогу көмүртектердин атомдорунда жайланыштарына жараша төмөндөгүдөй үч изомери пайда болот:

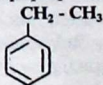


1,2-диметилбензол

1,3-диметилбензол

1,4-диметилбензол

Жогоруда көрсөтүлгөндөй, бензолдун молекуласы симметриялуу болгондуктан 1,2 менен 1,6 жана 1,3 менен 1,5 көмүртектин атомдору бирдей аралыкта жайланышкандыктан ал көмүртекттердин атомдорундагы суутектин атомдору окшош атомдордун топтору менен орун алмашса, алардан бирден эле молекулалар алынат. Бензолдун бул гомологдору (эки метил радикалы бар бензолдун гомологдору) к с и л о л д о р д е г е н а т м е н е н б е л г и л ү ү . Эгерде метил радикалдары ядронун 1,2 же 1,6 абалдарында турса орто-ксилол (кыскартылып о-ксилол), 1,3 же 1,5 абалдарында турса мета-ксилол (кыскартылып м-ксилол), 1,4 абалында турса пара-ксилол (кыскартылып п-ксилол) деп аталат. Бул бирикмелердин (жалпы формуласы C_8H_{10}) түзүлүшү төмөндөгүдөй болгон дагы бир изомери бар:

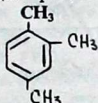


этилбензол

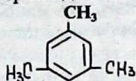
Бензолдун ядросундагы үч суутектин атомун үч метил радикалы жана төрт суутектин атомун төрт метил радикалы менен орун алмаштырганда да алардан үчтөн изомерлер пайда болот:



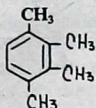
1,2,3-триметилбензол



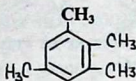
1,2,4-триметилбензол



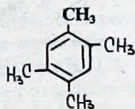
1,3,5-триметилбензол



1,2,3,4-тетраметил-
бензол



1,2,3,5-тетраметил-
бензол

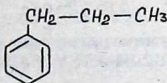


1,2,4,5-тетраметил-
бензол

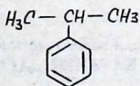
Жогорудагы аттарынан башка да 1,2,3-триметилбензол катарлаш триметилбензол, 1,2,4-триметилбензол симметриясы жок триметилбензол, 1,3,5-триметилбензол симметриялуу триметилбензол, 1,2,3,4-тетраметилбензол катарлаш тетраметилбензол, 1,2,3,5-тетраметилбензол симметриясы жок тетраметилбензол, 1,2,4,5-тетраметилбензол симметриялуу тетраметилбензол деп аталат. Булардын ичинен симметриясы жок триметилбензол п с е в д о к у м о л, симметриялуу триметилбензол м е з и т и л е н, симметриялуу тетраметилбензол д у р о л деген тривиалдык аттар менен да белгилүү.

Бензолдун молекуласындагы беш жана алты суутектин атомдорун беш жана алты метил радикалдары менен орун алмаштыруудан алардан бирден эле структуралык формулалар алынат.

Бензолдун гомологдорунда радикалдардын түзүлүшүнө жараша да изомерлери болот. Маселен бензолдун бир суутек атому C₃H₇ радикалы менен орун алмашса, анын төмөндөгүдөй эки изомери бар:

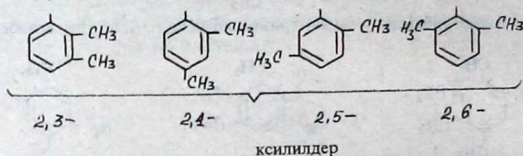
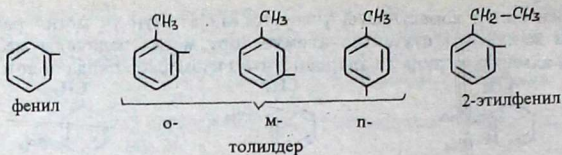


пропилбензол



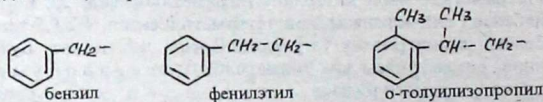
изопропилбензол

Практикада изопропилбензол к у м о л деген ат менен көбүрөөк белгилүү. Бензолдун жана анын кээ бир гомологдорунун радикалдарынын аттары төмөндөгүдөй аталат:

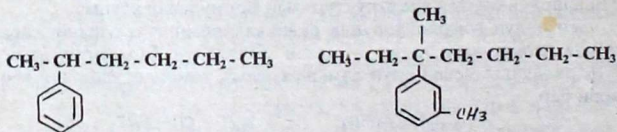


Бул радикалдар жалпысынан арилдер деп аталып, "Ar" — менен белгиленет. Бензолдун эки валенттүү радикалдары (C₆H₄<) о-м-, п-фенилендер деп аталат.

Эгерде радикал ядронун капталдарындагы чынжырчаларда пайда болсо, алардын аттары төмөндөгүдөй болот:



Бензолдун ядросунун капталдарындагы көмүртектин чынжырчалары узунураак болсо, алардын аттарын алкандардын аттары менен атоого болот. Маселен төмөнкү углеводороддорду:

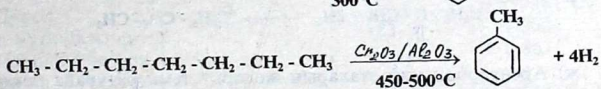
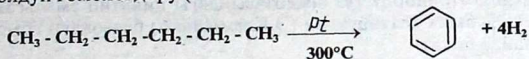


3.БЕНЗОЛ КАТАРЫНДАГЫ АРЕНДЕРДИ АЛУУ ЖАНА АЛАРДЫН КАСИЕТТЕРИ.

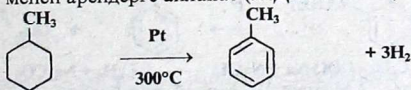
Моноциклдүү эң жөнөкөй арендер, маселен бензол, толуол, этилбензол жана ксилолдор өнөр жайларда жогорку температурада (1000°-1100°C), таш көмүрдү кургак буулантып айдоодон пайда болгон газдардан, чайырлардан, ароматикалык нефтилерди пиро-

лиздөөдөн же катализаторлордун жардамы менен крекингдөөдөн алынган айрым фракциялардан бөлүнүп алынат. Моноциклдүү арендерди синтетикалык жолдор менен да алууга болот. Алардын айрым бирлери менен биринчи китептен таанышыңыз. Маселен ацетилендин жана анын гомологдорунун тримерленишинен (I бөлүк, 107-бет), концентрацияланган күкүрт кислотасынын катышуусунда үч молекула ацетондун конденсацияланышынан (I бөлүк, 210-бет) бензол жана анын гомологдору алынат. Булардан башка, бензолду жана анын гомологдорун төмөндөгүдөй синтетикалык жолдор менен алууга болот.

а) Молекулада алты жана андан көп көмүртектердин атомдору бар чектүү углеводороддорду (н-гексан, н-гептан жана башкалар) 300°C да платина катализаторунун үстүнөн өткөрүүдө (Н.Д.Зелинский, Б.А.Казанский, А.Ф.Платэ) же алюминийдин оксидине чөгөрүлгөн хромдун оксидин катализатор катарында колдонуп, ушул эле углеводороддорду 450-500°C га чейин ысытканда (Б.А.Молдавский), алардын молекулаларынан суутектин молекулалары бөлүнүп чыгып, бензол (н-гександан), толуол (н-гептандан) ж.б бензолдун гомологдору (маселен н-октандан ксилолдор) алынат:

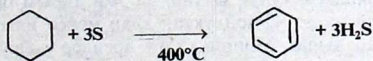


б) Циклогександын жана анын гомологдорунун буусун ~300°C да платина же палладий катализаторунун үстүнөн өткөрүүдөн алар толугу менен арендерге айланат (Н.Д.Зелинский, 1912-жыл):



(Циклогександан бензолдун алынышын /6 -беттен карагыла)

Ушундай эле дегидриллөө реакциялары ~400°C да күкүрттүн (Л.Ружичка) же ~500°-600° да селендин катышуулары менен да жүрөт. Реакциядан суутек күкүрттүү же селендүү суутек түрүндө бөлүнүп чыгат:

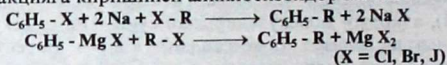


Жогорудагы эки метод тең (а менен б) парафиндерди жана циклопарафиндерди ароматташтыруу (арендештирүү) деп аталып, практикада кенен колдонулат.

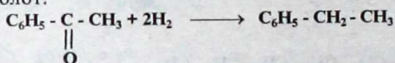
в) Циклогексен менен циклогексадиен - 1,3 тән бензол оңой алынат (реакцияларын 19 -беттен карагыла).

г) Бензолго катализатор катарында алюминийдин хлоридин колдонуп, галогеналкилдерди таасир кылуудан алкилбензолдор алынат (Фриделдин-Крафтстын реакциясы). Бул реакция арендерди алкилдөө деп аталат. Алкилдөө реакцияларын кислоталардын катышуусунда (катализатор) алкендер жана спирттер менен да жүргүзүүгө болот (реакцияларын арендердин химиялык касиеттеринен карагыла).

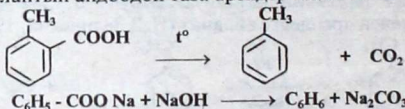
д) Галогенбензолдор менен галогеналкилдердин металл түрүндөгү натрий (Вюрцтин-Фиттигдин реакциясы) же фенилмагнийгалогениддердин галогеналкилдер менен (Вюрцтин-Гриньярдын реакциясы) реакцияга киришинен алкилбензолдор алынат:



е) Арилкетондорду туз кислотасындагы цинктин амальгамасы менен калыбына келтирүүдөн (Э.Клемменсен) бензолдун гомологдору пайда болот:



ж) Аренкарбон кислоталарын жогорку температурада декарбоксилдөөдөн же ал кислоталардын туздарын щелочтор менен кургак буулантып айдоодон таза арендер алынат:



1834-жылы Э.Митчерлих бензой кислотасын декарбоксилдөө менен составы C_6H_6 болгон затты алып, аны "бензин" деп атаган. Кийинчерээк, Ю.Либих бул затка бензол деген атты сунуш кылган.

АРЕНДЕРДИН ФИЗИКАЛЫК КАСИЕТТЕРИ. Арендер суудан жеңил, мүнөздүү жагымдуу жыты бар, түссүз суюктуктар же катуу заттар. Арендердин көпчүлүгүнүн жыты жакшы болгону менен алардын бардыгы уулуу заттар, ал эми айрым бирлери канцерогендик касиетке ээ. Ошондуктан алар менен иштөө өтө чеберчиликти талап кылат. Моноциклдүү арендер уюлсуз же аз уюлдуу

бирикмелер. Алар сууда эрибейт, бирок уюлсуз органикалык эриткичтерде (эфир, төрт хлордуу көмүртек, лигроин ж.б.) эрип, өздөрү да көпчүлүк органикалык заттарга жакшы эриткичтер болуп эсептелет. Оңой буулануучу арендер жеңил от алып, түндү көп бөлүп чыгарган ачык жалын менен күйөт. Практикада маанилүү кээ бир арендердин физикалык касиеттери 4-таблицада келтирилген.

4-таблица

Аттары	Балкып эрүү температурасы, °С	Кайноо температурасы, °С	Тыгыздыгы d_4^{20}
Бензол	5,5	80,4	0,879
Толуол	-95	110,6	0,866
о-Ксилол	-25	114,4	0,880
м-Ксилол	-48	139,1	0,864
п-Ксилол	13	138,4	0,861
Этилбензол	-95	136,2	0,867
Кумол	-96,9	152,3	0,862
н-Пропилбензол	-99	159,2	0,862
Псевдокумол	-44	169,3	0,876
Мезитилен	-45	164,7	0,864
Дурол	80	195,0	0,838 (81°C)
н-Бутилбензол	-81	183,2	0,860
Изобутилбензол	-	171,3	0,867
экинч.-Бутилбензол	-83	173,5	0,864
үчүнч.-Бутилбензол	-58	169,1	0,867
п-Метилизопропилбензол(цимол)	-70	176,0	0,857

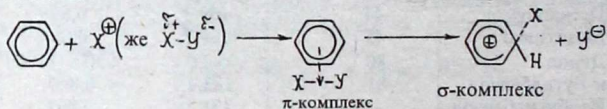
Таблицадан көрүнгөндөй, изомердүү бирикмелер кайноо температуралары боюнча бири-биринен аз айырмаланат. Симметриясы жок изомерлеринин балкып эрүү температуралары симметриялуу изомерлеринен төмөн. Ациклдүү жана алициклдүү углеводороддорго салыштырганда, молекулада бирдей сандагы көмүртектердин атомдору бар арендердин тыгыздыгы жогору болот.

ХИМИЯЛЫК КАСИЕТТЕРИ. Жалпы формулалары боюнча арендер өтө каныкпаган бирикмелерге тиешелүү болсо дагы, аларга кошуп алуу жана оңой кычкылдануу реакциялары эмес, негизинен электрофилдик орун алмашуу реакциялары көбүрөөк мүнөздүү

болот деп жогоруда айтылды. Бирок, белгилүү шарттарда арендер кошуп алуу жана кычкылдануу реакцияларына да кирет.

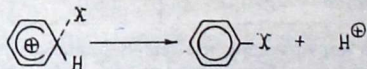
1.ОРУН АЛМАШУУ РЕАКЦИЯЛАРЫ. Арендер жана алардын туундулары үчүн радикалдык жана нуклеофилдик орун алмашуу реакциялары аз мүнөздүү болуп, алар негизинен электрофилдик орун алмашуу реакцияларына кирет. Белгилүү шарттарда арендер, алардын туундулары радикалдык жана нуклеофилдик механизм менен орун алмашуу реакцияларына да кирүүгө жөндөмдүү. Бул бөлүктө электрофилдик жана радикалдык механизм менен жүргөн орун алмашуу реакцияларына токтолобуз. Нуклеофилдик механизми менен жүргөн орун алмашуу реакциялары, арендердин туундуларында каралган.

Электрофилдик орун алмашуу эки баскычтуу болот. Реакциянын биринчи баскычында реагенттин оң заряды же реакциянын учурунда реагенттин оң уюлдуу бөлүгү бензолдун π -электрондук булуттарына чабуул жасап, π -комплексти пайда кылат. Ал тез эле σ -комплекске айланат. σ -Комплексте бензолдун молекуласындагы алты sp^2 гибриддешкен көмүртектин бирөө sp^3 гибриддешкен абалга өтөт:



σ -Комплексте X жана H бензолдун молекуласынын тегиздигине перпендикулярдуу жайланышат да анда ароматтуулук касиеттер жок болот.

Реакциянын экинчи баскычында σ -комплекс протонду бөлүп чыгарып, суутек орун алмашкан бензолдун гомологу же туундусу алынат:

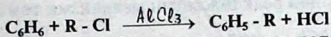


(X - реагенттин электрофилдик бөлүгү)

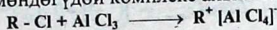
Бензолдун молекуласында электрофилдик механизм менен орун алмашуу реакцияларына алкилдөө, ацилдөө, катализаторлордун катышуусунда галогендөө, нитрлөө жана сульфирлөө реакциялары тиешелүү.

а) Арендерге алюминийдин галогениддерин (көпчүлүк учурларда алюминийдин хлоридин) катализатор катарында колдонуп,

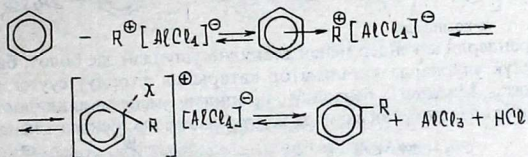
галогеналкилдерди таасир кылганда алкил радикалдары арендердин ядросундагы суутектин атомдору менен орун алмашып, алкилбензолдор алынат (Ш.Фридель, Дж.Крафтс). Маселен:



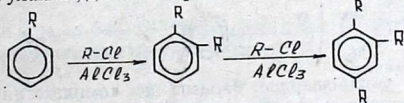
Реакциянын механизми: биринчи иретте галогеналкил менен катализатордон төмөндөгүдөй комплекс алынат:



Бул комплекс бензол менен реакцияга кирип адегенде π -, андан кийин σ -комплексти пайда кылып, акырында комплекстин ажырашынан алкилбензол пайда болот:



Бул реакция арендерди алкилдөө деп аталат. Бензолго салыштырганда анын гомологдорунда (толуол, ксилолдор) алкилдөө реакциялары оной жүрөт. Демек, жогорку процесс моноалкилбензолдун пайда болушу менен токтоп калбастан, реакция андан ары уланып, ди- жана триалкилбензолдорду пайда кылат:

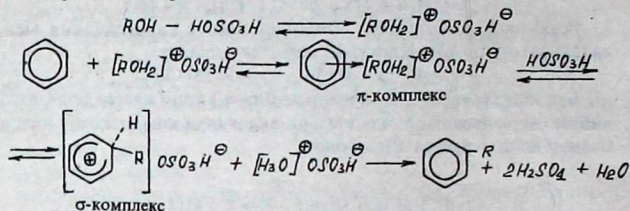


Алюминийдин хлориди Фриделдин-Крафтстын катализатору деген ат менен белгилүү. Ошондуктан жалпы эле арендерди алюминийдин хлоридинин катышуусу менен алкилдөө Фриделдин-Крафтстын реакциясы деп да аталат.

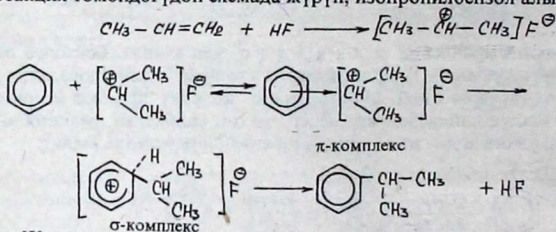
Фриделдин-Крафтстын реакцияларында катализатор катарында алюминийдин хлоридинин ордуна Льюистин башка кислоталары (маселен, $FeCl_3$, $SnCl_4$, BCl_3 , BF_3 ж.б.) да колдонулат. Бирок, бул катализаторлордун активдүүлүгү алюминийдин хлоридинен начарыраак.

Жогоруда айтылгандай, катализатор катарында протондуу кислоталарды колдонуп (көпчүлүк учурларда күкүрт

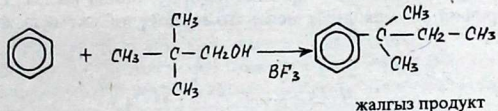
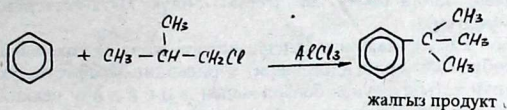
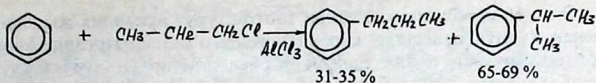
же фтордуу суутек кислоталарын), арендерди спирттер жана этилен катарындагы углеводороддор менен да алкилдөөгө болот (40-бетте), маселен, күкүрт кислотасынын катышуусунда спирт менен бензолду алкилдөө реакциясынын механизми төмөндөгүдөй:



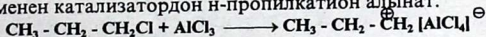
Арендерди алкендер менен алкилдөө ушундай эле болот, бирок көпчүлүк учурларда катализатор катарында фтордуу суутек колдонулат. Маселен бензолду пропилен менен алкилдөөдөн, реакция төмөндөгүдөй схемада жүрүп, изопропилбензол алынат:



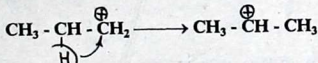
Жогорудагы реакциялардын бардыгында комплекстин пайда болушу үчүн алкилдөөчү реагенттерден карбкатион алынып жатат. Демек, σ -комплекстин пайда болоорунан мурда биринчи пайда болгон карбкатион кайра топтоштуруу реакциясына кирип, туруктуу катион алынып, ал арендер менен σ -комплекске айланат деп ой жүргүзүүгө болот. Чындыгында эле эксперимент көрсөткөндөй AlCl_3 түн катышуусунда бензолду 1-хлорпропан менен алкилдөөдө (-18°C дан +80°C га чейин) 31-35% н-пропилбензол жана 65-69% изопропилбензол алынат. Ушундай эле шартта 1-хлор-2-метилпропан менен бензолдон жана 60°C да үч фтордуу бордун катышуусунда бензол менен неопентил спиртинен жалгыз гана үчүнч.-бутилбензол жана үчүнч.-пентилбензол пайда болот:



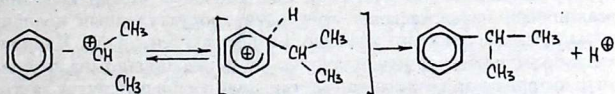
Реакциялардын мындай жүрүшүн төмөндөгүдөй түшүндүрүүгө болот. Маселен биринчи реакциянын жүрүшү: адегенде 1-хлорпропан менен катализатордон н-пропилкатион алынат:



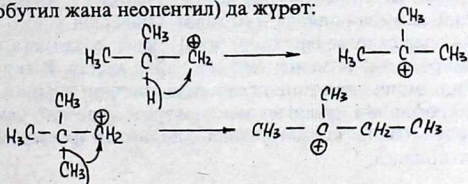
Бул катиондо гидриддик жылышуу менен кайра топтоштуруу жүрүп, туруктуу болгон изопропилкатион пайда болот:



Андан ары ал бензол менен σ -комплексти пайда кылып, анын ажырашынан акыркы продукт алынат:

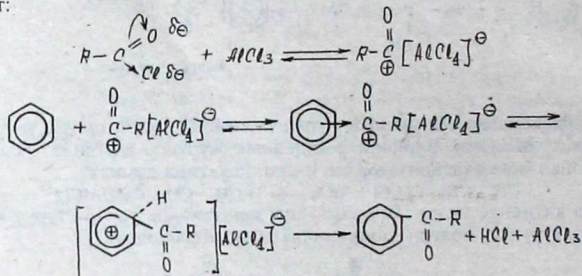


Ушундай эле кайра топтоштуруу төмөнкү эки карбкатиондордо (изобутил жана неопентил) да жүрөт:

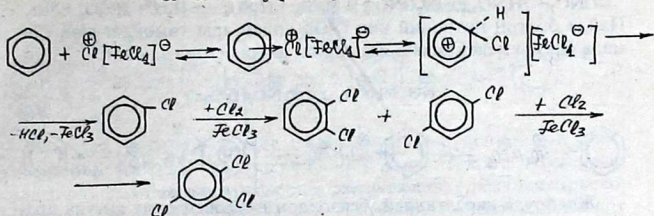
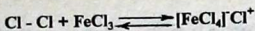


Экинчи карбкатиондо кайра топтоштуруу алкилдик жылышуу менен жүрөт. (Баштапкы карбкатиондорго салыштырганда кайра топтоштуруудан пайда болгон карбкатиондордун туруктуулугу жана алардын пайда болуу себептери 1-бөлүк 71-72-беттеринде толук келтирилген).

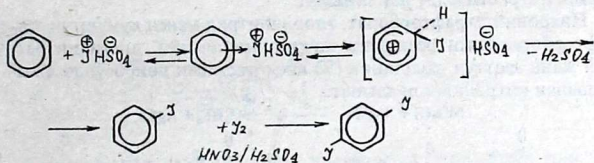
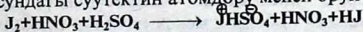
б) Карбон кислоталарынын ангидриддери жана галогенангидриддери (көбүнчө хлорангидриддери) Фриделдин-Крафтстын катализаторунун катышуусунда бензол менен ацилдөө реакциясына кирип, ацилбензолдорду (арилкетондорду) пайда кылат. Реакция электрофилдик механизм менен төмөндөгүдөй схемада жүрөт:



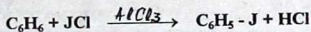
в) Бензол хлор, бром жана иод менен түздөн-түз галогендөө реакцияларына кирип, галогенбензолдорду пайда кылат. Фтор эң күчтүү металлород болгондуктан аны бензолго таасир кылганда реакциянын натыйжасында ар түрдүү продуктулардын аралашмасы алынып, практика жүзүндө фторбензол алынбайт. Хлордун жана бромдун бензол менен орун алмашуу реакцияларына кириши үчүн катализатор катарында галогендерди уюлдаштыруучу заттар колдонулат (FeCl_3 , AlCl_3 ж.б. Льюистин кислоталары). Кээ бир учурларда реакциянын чөйрөсүнө металл түрүндөгү темирдин же алюминийдин жаңыдан даярдалган таарындыларын кошсо да болот, анткени алар галогендер (хлор, бром) менен реакцияга кирип, ошол эле чөйрөдө FeCl_3 менен AlCl_3 тү пайда кылат. Реакциянын натыйжасында моно- жана полигалоген бензолдор алынат. Реакциялар электрофилдик механизм менен жүрөт. Төмөндө бензолду катализатордун (FeCl_3) катышуусунда хлорирлөө реакциясынын схемасы келтирилген:



Иоддун активдүүлүгү төмөн болгондуктан, жогорудагыдай шартта ал бензол менен реакцияга кирбейт. Күчтүү кычкылдан-дыргычтардын катышуусунда (HJO_3 , $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$, H_2O_2 ж.б. лар) гана иоддун молекуласында электрофил пайда болуп, ал бензолдун ядросундагы суутектин атомдору менен орун алмашат:

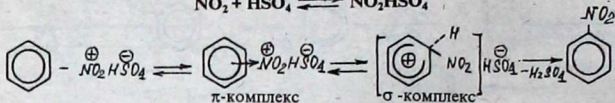
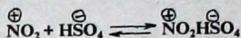


Иодбензолду алуу үчүн айрым учурларда реакцияга көбүрөөк жөндөмдүү болгон хлордуу иод (JCl) колдонулат:



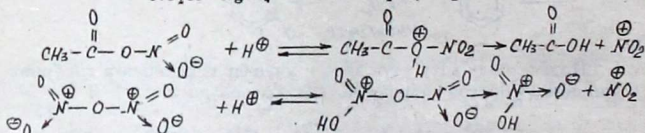
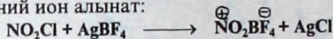
г) Бензол концентрацияланган азот кислотасы менен реакцияга өтө жай кирип, нитробензол алынат. Мындай процесс н и т р л ө ө деп аталат. Бензолго концентрацияланган азот кислотасы менен концентрацияланган күкүрт кислотасынын аралашмасын таасир кылганда нитрлөө реакциясы алда канча ылдам жүрөт. Концентрацияланган азот кислотасы менен күкүрт кислотасынын аралашмасы (1:2) н и т р л ө ө ч ү а р а л а ш м а деп аталып, жалпы эле арендерди нитрлөөдө колдонулат. Нитрлөөчү аралашмада күкүрт кислотасы катализатордун милдетин аткарат. Ал күчтүү кислота болгондуктан, азот кислотасына протонун берип, аны электрофилдүү реагентке (нитроний ионго) айландырат:

$\text{HONO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons [\text{H}_2\text{ONO}_2]^\oplus + \text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^\oplus + 2\text{HSO}_4^- + \text{NO}_2^\oplus$
 Пайда болгон нитроний ион (NO_2^\oplus) андан ары төмөндөгүдөй схемада бензол менен реакцияга кирип, нитробензол алынат:

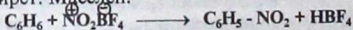


Жогоруда каралгандай, бензолдон нитробензолду алууда аралык продукт катарында нитроний иондун пайда болушу зарыл экен. Демек, нитроний ионду пайда кылган башка бирикмелер да бензолду нитрлөөчү реагент болуп эсептелинет деген ой жүргүзүүгө болот. Чындыгында эле ушундай бирикмелер маселен нитронийтетрафторборат, кислотанын чөйрөсүндөгү ацетилнитрат жана азоттун оксиди (V) бензол менен нитрлөө реакциясына оңой кирип, нитробензолду пайда кылат.

Нитронийтетрафторборат хлориднитрил менен күмүштүн тетрафторборатынын реакцияга киришинен алынса, ацетилнитраттын жана азоттун оксидинин (V) кислотасынын чөйрөсүндө ажырашынан нитроний ион алынат:

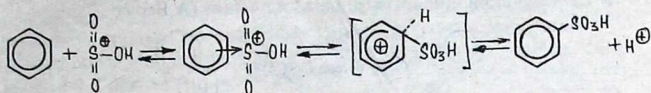
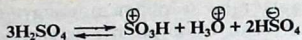


Пайда болгон электрофилдер андан ары бензол менен нитрлөө реакциясына кирет. Маселен:

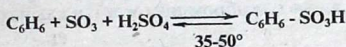


Нитробензолдун молекуласындагы нитро топ электрондорду өзүн көздөй тартуучу күчтүү топко тиешелүү болгондуктан, нитробензолдон ди-, айрыкча тринитробензол өтө катаал шарттарда гана алынат (толугураак себеби кийинки бөлүктөрдө каралган).

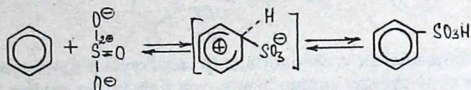
д) Жогорулатылган температурада, концентрацияланган күчтүү кислотасын бензолго таасир кылуудан анын ядросундагы бир суутектин атому сульфо топ ($-\text{SO}_3\text{H}$) менен орун алмашып, монобензолсульфо кислота алынат. Реакция электрофилдик орун алмашуу механизми менен төмөндөгүдөй схемада жүрөт:



Мындай реакция бензолду сульфирлөө деп аталып, электрофилдин милдетин гидросульфоний иону аткарат. Арендерди сульфирлөө башка электрофилдик орун алмашуу реакцияларынан айырмаланып, кайталанма болот. Көпчүлүк учурларда бензолду сульфирлөө үчүн түтөгөн күкүрт кислотасы (концентрацияланган күкүрт кислотасына күкүрт ангидриди кошулган аралашма) колдонулат. Түтөгөн күкүрт кислотасында негизги сульфирлөөчү агент болуп күкүрт ангидриди эсептелет. Реакция 35-50°C да жүрөт:



Реакциянын механизми:



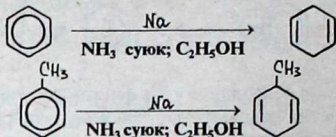
Бензол менен түтөгөн күкүрт кислотасынан ди- жана трисульфокислоталарды алуу үчүн реакцияны катализаторлордун катышуусунда (маселен Ag_2SO_4 ж.б.лар), жогорку температурада жүргүзүү зарыл.

2. КОШУП АЛУУ РЕАКЦИЯЛАРЫ. Бензол жана анын гомологдору белгилүү шарттарда гана каныкпаган углеводороддор сыяктуу кошуп алуу реакцияларына кирет.

а) Олефиндерди гидрирлөө шартында бензол суутектин молекулаларын кошуп албайт. Бирок жогорку температурада катализатор катарында никелди колдонууда, кислотанын чөйрөсүндө кадимки температурада эле, катализатор катарында платинаны колдонууда бензол үч молекула суутекти кошуп алып, циклогександы пайда кылат.

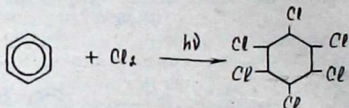
Ушундай эле реакциялар бензолдун гомологдору менен да жүрүп, алкилциклогександар алынат (реакциялары 13-бетте келтирилген). Мындай шарттарда аралык продукт катарында циклогексен, циклогексадиендер же алардын гомологдору пайда болбойт.

Бирок, суюк аммиактагы натрийди этанолдун катышуусунда бензолго жана анын гомологдоруна таасир кылуудан циклогексадиен-1,4 жана алкилциклогексадиен-1,4 алынат (А.Берч):

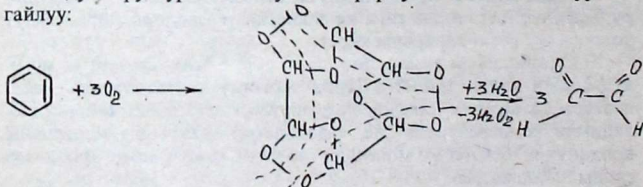


Бул процесс арендерди Берч боюнча калыбына келтирүү деп аталат. Калыбына келтиргич болуп, металл түрүндөгү натрий менен этил спиртинин реакцияга киришинен бөлүнүп чыккан суутектин атомдору эсептелет.

б) Хлорду жана бромду ультракызгылт-көк нур менен жарык кылып, бензолго таасир кылганда кошулуу реакциясы жүрүп, гексахлорциклогексан же гексабромциклогексан алынат:



в) Башка каныкпаган углеводороддор сыяктуу эле бензол жана анын гомологдору озонду кошуп алып, өтө жарылгыч заттар болгон триозониддерди пайда кылат. Пайда болгон озониддерге сууну таасир кылуудан алар ажырап, бензолдун озонидинен үч молекула глиоксаль, ал эми толуолдун озонидинен эки молекула глиоксаль жана бир молекула метилглиоксаль алынат. Бул реакцияда бензолдун структурасын Кекуленин формуласы боюнча жазуу ыңгайлуу:

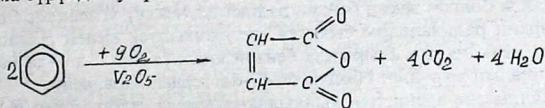


Жогорудагы кошуп алуу реакциялары арендердин каныкпаган углеводороддор экендигин далилдейт.

3. КЫЧКЫЛДАНУУ РЕАКЦИЯЛАРЫ. Жогоруда айтылгандай (33-бет), бензол ар түрдүү кычкылдандыргычтарга алифатикалык углеводороддордон (каныккан углеводороддордон) да туруктуу.

Күчтүү кычкылдандыргычтар болгон калийдин перманганаты, азот кислотасы жана хром кислотасы төмөнкү температурада бензолго эч таасирлерин тийгизбейт. Бул кычкылдандыргычтарга бензолдун ядросу жогорку температурада да парафиндерден туруктуу болот. Бирок, жогорку температурада бензол абадагы кычкылтекте ачык жалын менен көп түтүн бөлүп чыгарып күйөт, анткени реакциядан көмүртектин кош оксиди жана суунун буусу менен катар көмүртектин майда бөлүктөрү да бөлүнүп чыгып, түтүндү (ышты) пайда кылат.

Бензолго күчтүү кычкылдандыргычтарды (маселен, $\text{KClO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$) таасир кылганда анын шакекчеси үзүлүп, малеин ангидриди пайда болот. Ушундай эле реакция катализатор катарында ванадийдин оксидин (V) колдонуп, жогорку температурада ($400\text{--}440^\circ\text{C}$ да) абадагы кычкылтек менен кычкылдандырууда да жүрөт. Схема түрүндө бул реакциялар төмөндөгүдөй:

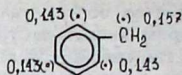


Бензолдун кычкылдануу реакциясына жогорудагы анын озонду кошуп алып озонидди, ал суу менен реакцияга кирип, үч молекула глиоксалды пайда кылган реакциясы да тиешелүү.

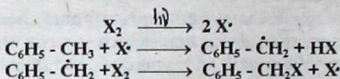
БЕНЗОЛДУН ГОМОЛОГДОРУНДАГЫ АЛКИЛ РАДИКАЛДАРЫНЫН КАТЫШУУСУ МЕНЕН ЖҮРГӨН РЕАКЦИЯЛАР. Бензолдун гомологдорундагы алкил радикалдарынын химиялык касиеттери чектүү углеводороддордукуна окшош болот. Натыйжада аларга радикалдык механизм менен жүргөн орун алмашуу (негизинен галогендөө) жана кычкылдануу реакциялары мүнөздүү. Арендерде эркин радикал негизинен ядро менен түздөн-түз байланышып турган көмүртектин атомунда, б.а. бензилде пайда болот. Мындай эркин радикал ысытуудан, жарыкты таасир кылуудан же башка заттардан пайда болгон эркин радикалдардын таасири менен алынат. Маселен толуолго хлордун эркин радикалын таасир кылуудан бензил радикалы пайда болот:



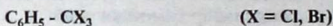
Мындай радикал туруктуулугу боюнча аллил радикалына окшош, анткени ядро менен түздөн-түз байланышып турган көмүртектин атомундагы жалгыз электрон ошол эле атомдо болбостон ядродогу көмүртектин атомдоруна делокализацияланат. Маселен бензил радикалынын де-локализацияланышы төмөндөгүдөй:



Бензолдун гомологу болгон толуолго жогорку температурада же реакциянын чөйрөсүн ультракызгылт-көк нур менен жарык кылып, хлорду же бромду таасир кылганда анын молекуласында төмөндөгүдөй радикалдык механизм менен орун алмашуу реакциясы жүрөт:

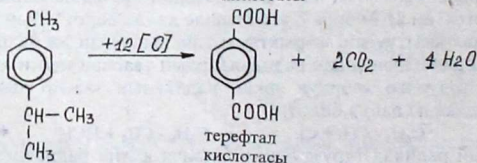
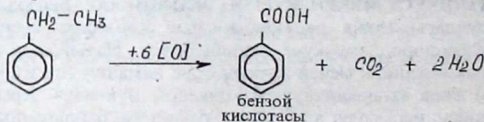


ж.д.у.с. болуп, реакция улана берет да аягында бензотригалогенид алынат:



Пайда болгон эркин бензил радикалы, чектүү углеводороддордун эркин радикалдары сыяктуу эле кычкылтек менен реакцияга кирип, реакциянын акырында бензой кислотасын пайда кылат (реакциянын жүрүшүн I бөлүк, 56-57-беттерден карагыла).

Жалпы эле арендерди кычкылдандырууда, ядро менен байланышып турган алкил радикалдары канчалык узун болбосун, алардын ядро менен түздөн-түз байланышкан көмүртек атомдору карбоксил топторуна, радикалдардын калган бөлүктөрүнүн бардыгы көмүртектин кош оксиди менен сууга чейин кычкылданып, арен кислоталары алынат. Маселен:



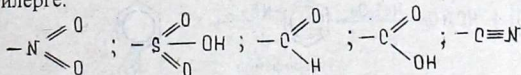
Бензолдун гомологдорун жогорудагыдай радикалдык механизм менен кычкылдандырууда, катализаторлордун милдетин өзгөрмөлүү валенттүү металлдардын туздары аткарат.

Алкилбензолду кычкылдандырууда кычкылдандыргычтар катарында көпчүлүк учурларда жогорку температурада калийдин перманганаты, кээде калийдин бихроматы же суюлтулган азот кислотасы колдонулат.

4. БЕНЗОЛДУН ЯДРОСУНДАГЫ ОРУН АЛМАШКАН АТОМДОРДУН ЖАНА АТОМДОРДУН ТОПТОРУНУН ЭКИНЧИ ОРУН АЛМАШУУЧУ ЭЛЕКТРОФИЛДИК РЕАГЕНТТЕРДИ БАГЫТТООСУ. Жогоруда элек трофилдик орун алмашуу реакцияларында, арендердин ичинен бензолдун гана молекуласында жүргөн орун алмашуу реакциялары каралган. Эгерде бензолдун молекуласындагы бир суутектин атому башка атом же атомдордун топтору менен орун алмашкан болсо, алар менен бензолдун ядросунун бири-бирине тийгизген таасиринин натыйжасында, ядродугу текши жайланышкан электрондук булуттардын симметриясы бузулуп, көмүртектин атомдорунун электрондук тыгыздыгы бирдей болбой калат. Натыйжада, бензолдун гомологдорунда жана анын туундуларында экинчи орун алмашуучу атом же атомдордун топтору бензолдун ядросундагы белгилүү гана абалдагы көмүртектин атомундагы суутектин атому менен орун алмашат. Демек, экинчи орун алмашуучу атомдор же атомдордун топторунун багыты жана алардын орун алмашуу ылдамдыгы ядродугу биринчи орун алмашкан атомдордун жана атомдордун топторунун жаратылышына көз каранды.

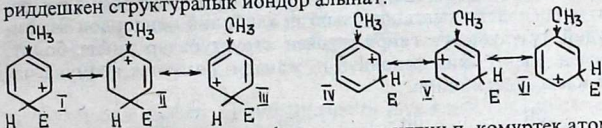
Бензолдун ядросундагы бир суутектин атому менен орун алмашкан атомдордун жана атомдордун топторунун жаратылышы боюнча биринчи тектеги (түрдөгү) орун алмашкан атомдор менен атомдордун топтору жана экинчи тектеги (түрдөгү) орун алмашкан атомдордун топтору болуп экиге бөлүнөт.

Биринчи тектегилерге: галогендер, - OH, - OCH₃, алкил радикалары, - NH₂, - SH ж.д.у.с. атомдордун топтору, ал эми экинчи тектегилерге:



атомдорунун топтору тиешелүү. Бул атомдор менен атомдордун топторунун түзүлүшүнөн көрүнүп тургандай, биринчи тектегилер каныккан мүнөздө болуп, гидрирленбейт, ал эми экинчи тектегилер каныкпаган мүнөздө болуп, аларды гидрирлөөгө болот.

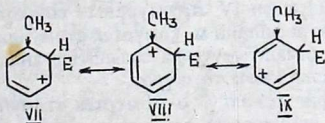
буул жасагандан кийинки пайда болгон карбоний иондордун туруктуулугун карап көрүүгө болот. Маселен толуолдун п- жана м-көмүртек атомдоруна электрофил (E^+) чабуул жасап, карбоний ионду пайда кылса, алардын ар биринен төмөндөгүдөй үчтөн гибриддешкен структуралык иондор алынат:



Биринчи үчөө (I-III) электрофилдик реагенттин п- көмүртек атомуна, кийинки үчөө (IV-VI) м- көмүртек атомуна чабуул жасагандан кийинки карбоний иондордун гибриддениши. Мындай структуралык түзүлүштөгү гибриддешкен иондордун туруктуулугу төмөндөгүдөй.

Метил радикалы өзүнүн электрондорун шакекчедеги атомдордун бардыгына берсе дагы, алардын ичинен түздөн-түз байланышып турган көмүртектин атомдоруна көбүрөөк берет. Натыйжада, оң заряд метил радикалы менен түздөн-түз байланышып турган көмүртектин атомундагы гибриддешкен структура (II), калган бардык гибриддешкен структуралардан туруктуу болот. Ал эми электрофил толуолдун м- көмүртек атомуна чабуул жасагандан кийин пайда болгон карбоний ион гибриддешкен II структура сыяктуу структураны пайда кыла албайт. Натыйжада, электрофил толуолдун м-көмүртек атомунда болсо, андан пайда болгон карбоний ион туруксуз болот. Ушул себептен, гибриддешкен II структуранын кошкон салымына байланыштуу (туруктуулугу боюнча), электрофилдин м- көмүртек атомундагы суутектин атому менен орун алмаштыруусуна салыштырганда п- көмүртектин атомунда реакция алда канча тез жүрөт.

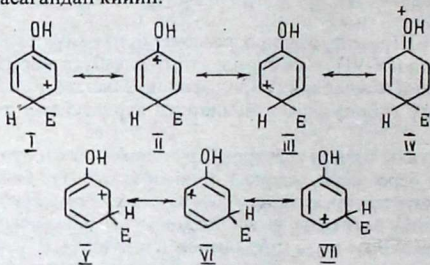
Эгерде электрофил толуолдун о- көмүртек атомуна чабуул жасап, карбоний ионду пайда кылса, анда дагы төмөндөгүдөй түзүлүштөгү үч гибриддешкен структура пайда болот:



Булардын ичинен VIII гибриддешкен структура жогорудагы II гибриддешкен структура менен окшош; натыйжада бул структура туруктуу болот. Демек, толуолдун молекуласындагы о- көмүртек-

тин атомунда электрофилдердин суутек менен орун алмашуу реакциясы п- көмүртектин атомундагы орун алмашуу сыяктуу эле тез жүрөт.

Бензолдун ядросундагы орун алмашкан атомдордун топторунда бош кош электрондору бар бирикмелерге электрофилдүү реагенттерди таасир кылганда алынган карбоний иондордон төмөндөгүдөй түзүлүштөгү гибриддешкен структуралар пайда болот. Маселен электрофил фенолдун п- жана м- көмүртек атомуна чабуул жасагандан кийин:

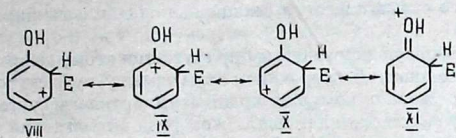


[Биринчи төртөө (I-IV) электрофилдин п- көмүртек атомуна, кийинки үчөө (V-VII) м- көмүртек атомуна чабуул жасагандан кийинки карбоний иондордун гибриддениши]

Электрофилдин п- көмүртек атомуна чабуул жасагандан кийин пайда болгон карбоний иондон шакекчедеги көмүртектердин атомдорунда гана локализацияланган үч гибриддешкен структура (I-III) эмес, оң заряд кычкылтектин атомунда болгон туруктуу төртүнчү (IV) структура да алынат. Ал эми электрофил фенолдун м- көмүртек атомуна чабуул жасагандан кийин пайда болгон карбоний ион гибриддешкен IV структура сыяктуу структураны пайда кыла албайт. Натыйжада, электрофил фенолдун м- көмүртек атомунда болсо, андан пайда болгон карбоний ион туруксуз болот. Демек, гибриддешкен IV структуранын кошкон салымынын натыйжасында электрофилдин м- көмүртек атомундагы суутектин атому менен орун алмаштыруусуна салыштырганда п- көмүртек атомунда реакция алда канча тез жүрөт.

Эгерде электрофил фенолдун о- көмүртек атомуна чабуул жаса, карбоний ион шакекчедеги көмүртектердин атомдоруна гана локализацияланган үч гибриддешкен структура (VIII-X) эмес, оң

заряд кычкылтектин атомунда болгон төртүнчү (XI) структураны да пайда кылат:

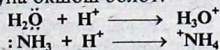


Булардын ичинен XI гибрилдешкен структура жогорудагы IV гибрилдешкен структура менен окшош, натыйжада бул структура туруктуу болот. Демек, фенолдун молекуласында о- көмүртектин атомунда электрофилдин суутек менен орун алмашуу реакциясы, п- көмүртектин атомундагы орун алмашуу сыяктуу эле тез жүрөт.

Анилиндин молекуласында электрофилдик орун алмашуу реакциясынын жүрүшү фенолдун молекуласындагы орун алмашууга окшош, б.а. электрофил анилиндин п- жана о- көмүртектин атомдоруна чабуул жасаганда оң заряддуу ион шакекчедеги көмүртектин атомдорунда гана локализацияланган гибрилдешкен структуралар пайда болбостон, оң заряд азоттун атомунда болгон төмөндөгүдөй туруктуу структуралар (XII жана XIII) да алынат:



Фенолдун жана анилиндин молекуласындагы п- жана о- көмүртектин атомдоруна электрофил чабуул жасоодон алынган IV, XI, XII жана XIII гибрилдешкен структуралардын туруктуу болушу — бул структураларда суутектерден башка бардык атомдор сегизден (октет) электрондорду кармап турат. Мындай иондор оксоний жана аммоний иондоруна окшош болот:



Демек, бензолдун ядросунда галогендерден башка биринчи тектеги орун алмашкан атомдордун топтору болсо, төмөндөгүдөй эрежелер келип чыгат:

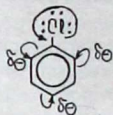
1) экинчи орун алмашуучу электрофилдер ядронун о- жана п- көмүртектин атомдорундагы суутектин атомдору менен орун алма-

шып, реакциянын натыйжасында негизинен алардын о- жана п-изомерлеринин аралашмасы алынат;

2) бензолго салыштырганда реакциянын ылдамдыгы бир кыйла тез болот.

Эгерде бензолдун ядросундагы бир суутектин атому галогендер менен орун алмашкан болсо, экинчи орун алмашуучу электрофилдер ядронун о- жана п- көмүртектердин атомдорундагы суутектердин атомдору менен орун алмашат. Жогоруда айтылгандай (53 - бетти карагыла), галогендер биринчи тектеги орун алмашкан атомдорго тиешелүү, бирок реакциянын ылдамдыгы бензолдун молекуласындагы орун алмашуудан жай жүрөт. Мындай кубулуштарды төмөндөгүдөй түшүндүрүүгө болот.

Галогендер терс индукциялык эффектиге ээ болгондуктан, алар бензолдун ядросундагы π -электрондорду өздөрүн көздөй тартып, ядродогу электрондордун тыгыздыгын азайтат. Бирок, галогендердин бош кош электрондору, жогорудагы фенолдун жана анилиндин молекуларындагы кычкылтек менен азоттун атомдорундагы бош кош электрондор сыяктуу эле конъюгирлешүү эффектиси боюнча бензолдун ядросун көздөй жылышат. Маселен хлорбензолдун молекуласындагы электрондордун тыгыздыгынын өзгөрүшү төмөндөгүдөй:

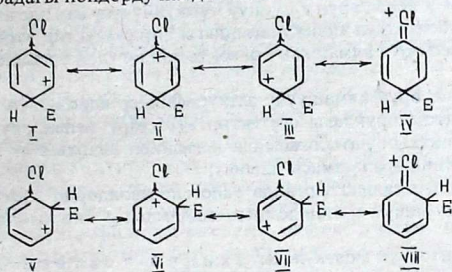


(Түз стрелка менен индукциялык, ийри стрелка менен конъюгирлешүү эффектисинин багыттары көрсөтүлгөн)

Схемадан көрүнүп тургандай хлорбензолдун молекуласында индукциялык эффект бензолдун ядросундагы электрондордун тыгыздыгын бензолдун электрондорунун тыгыздыгына салыштырганда алда канча азайтат. Бирок бул молекулада, конъюгирлешүү эффектисинин таасири менен м- көмүртектин атомуна салыштырганда о- жана п- көмүртектердин атомдорундагы электрондордун тыгыздыгы бир кыйла көп. Демек, хлорбензолдо хлордун эффектисинин (индукциялык жана конъюгирлешүү) экинчи орун алмашуучу электрофилдердин орун алмашуу реакциясынын ылдамдыгын төмөндөтүп, электрофилдерди ядронун о- жана п- көмүртек атомдоруна багыттайт деген жыйынтыкка келүүгө болот. Бул жыйынтыкты электрофилдердин хлорбензолдун молекуласындагы ар башка көмүртектердин атомдоруна (о-, м- жана п-көмүртек атом-

доруна) чабуул жасоодон пайда болгон иондордун туруктуулугу менен далилдөөгө болот.

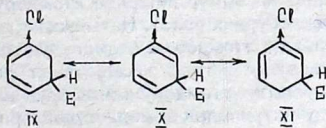
Эгерде электрофил хлорбензолдун ядросундагы о- жана п- көмүртектердин атомдоруна чабуул жасаса, анда төмөндөгүдөй структурадагы иондорду пайда кылат:



(I-IV структуралар электрофилдин п- көмүртек атомуна, ал эми V-VIII структуралар о- көмүртек атомуна чабуул жасоодон пайда болгон иондор)

Булардын ичинен II жана VI структуралар өтө туруксуз, анткени хлордун атому индукциялык эффект боюнча бензолдун ядросундагы бардык көмүртектердин атомдорунан электрондорду өзүн көздөй, айрыкча аны менен түздөн-түз байланышып турган көмүртектин атомунан көбүрөөк тартат. Бирок, IV жана VIII структуралар башка структураларга салыштырганда бир кыйла туруктуу, анткени алардын бардык атомдорунун (суутектерден башка) сегизден (октет) электрондору бар. Натыйжада IV (п- орун алмашууда) жана VIII (о- орун алмашууда) структуралар электрофилдердин оңой орун алмашууларына өздөрүнүн негизги салымдарын кошот.

Эгерде электрофилдер хлорбензолдун м- көмүртек атомуна чабуул жасаса, анда төмөндөгүдөй структурадагы үч карбоний иондор (IX-XI) пайда болот:



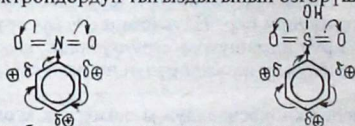
Бул карбоний иондордон көрүнүп тургандай, электрофилдер хлор-бензолдун м- көмүртек атомуна чабуул жасаганда, алардын п- жана о- көмүртек атомдоруна чабуул жасоодон пайда болгон IV жана VIII структуралар сыяктуу структураны пайда кыла албайт. Натыйжада, электрофилдердин м- көмүртектин атомундагы суутектин атому менен орун алмашуу мүмкүнчүлүгү өтө эле аз болот.

Демек, бензолдун молекуласындагы бир суутектин атому галогендер менен орун алмашкан болсо, төмөндөгүдөй эрежелер келип чыгат:

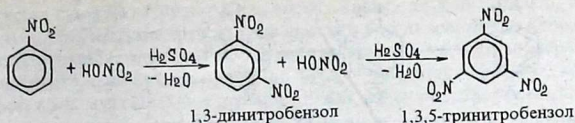
1) экинчи орун алмашуучу электрофилдер ядронун о- жана п-көмүртек атомдорундагы суутектин атомдору менен орун алмашып, реакциянын натыйжасында негизинен алардын о- жана п-изомерлеринин аралашмасы алынат;

2) бензолго салыштырганда галогенбензолдордо электрофилдик орун алмашуу реакциясынын ылдамдыгы бир кыйла төмөн болот.

Эми бензолдун молекуласы экинчи тектеги орун алмашкан атомдордун топторун кармап турган бирикмелерге электрофилдик реагенттерди таасир кылганда, электрофилдин бензолдун ядросундагы орун алмашуу багытын карап көрөлү. Экинчи тектеги орун алмашкан атомдордун топтору, жогорудагы айтылгандай (53 -бет), каныкпаган мүнөздө болуп, алар индукциялык эффект боюнча ядронун электрондук булуттарын өзүнө тартып, жалпы эле ядронун, айрыкча о- жана п-көмүртектердин электрондорунун тыгыздыгын азайтат. Маселен нитробензол менен бензолсульфоокислотасынын молекулаларындагы бензолдун ядросундагы электрондордун тыгыздыгынын өзгөрүшү төмөндөгүдөй:



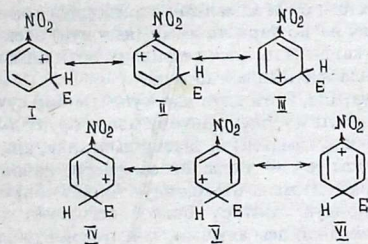
Демек, бензолдун молекуласында экинчи тектеги орун алмашкан атомдордун топтору болсо, о- жана п-көмүртектердин атомдоруна салыштырганда м- көмүртектердин атомдорунда электрондордун тыгыздыгы көбүрөөк болот. Натыйжада экинчи орун алмашуучу электрофилдүү атомдор же атомдордун топтору ядронун м-көмүртек атомдоруна чабуул жасап, ошол көмүртектердин атомдорундагы суутектин атомдору менен орун алмашат. Маселен нитробензолду нитрлөөдөн төмөндөгүдөй продуктулар алынат:



Нитро топтон башка экинчи тектеги орун алмашкан атомдордун топтору бар бензолдун туундулары менен электрофилдүү реagentтердин ортосундагы реакциялар ушундай эле багытта жүрөт.

Бензолдун ядросундагы экинчи тектеги орун алмашкан атомдордун топтору экинчи орун алмашуучу электрофилдерди м-көмүртектердин атомдоруна багыттоосун, алардын (электрофилдердин) ар башка көмүртектердин атомдоруна чабуул жасоодон (о-, м- жана п-көмүртектердин атомдоруна) пайда болгон карбоний иондордун туруктуулугу менен да далилдөөгө болот.

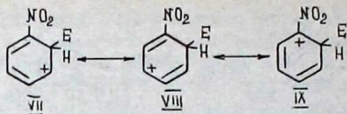
Эгерде электрофилдүү reagentтер, экинчи тектеги орун алмашкан атомдордун топтору бар бензолдун туундуларынын м- жана п-көмүртек атомдоруна чабуул жасаса (маселен. нитробензолго), төмөндөгүдөй структурадагы карбоний иондор пайда болот:



[(I—III) структуралар электрофилдин м-көмүртектин, ал эми (IV—VI) структуралар п-көмүртектин атомуна чабуул жасоодон пайда болгон иондор)]

Булардын ичинен VI карбоний ион эң туруксуз, анткени нитро топ ядродогу бардык көмүртектердин атомдорунан, айрыкча ал түздөн-түз байланышып турган көмүртектин атомунан электрондорду өзүн көздөй көбүрөөк тартат. Натыйжада мындай ион (VI) практика жүзүндө пайда болбойт да электрофил п-көмүртектин атомуна чабуул жасоодон эки гана аралык карбоний ион алынат.

Эгерде электрофил нитро топтун о-көмүртек атомуна чабуул жасаса, анда төмөндөгүдөй карбоний иондор пайда болот:



Бул аралык иондордун ичинен IX карбоний ион, п-көмүртектин атомуна электрофилдин чабуул жасашынан пайда болгон VI карбоний ион менен окшош, б.а. мындай ион практика жүзүндө пайда болбойт. Натыйжада электрофил нитробензолдун о- жана п-көмүртекттердин атомдоруна чабуул жасоодон пайда болгон эки аралык карбоний иондордон, электрофил м-көмүртектин атомуна чабуул жасоодон пайда болгон үч карбоний иондор алда канча туруктуу болуп, электрофил ошол көмүртектин атомундагы (м-көмүртектин) суутектин атому менен орун алмашат.

Демек, бензолдун ядросунда экинчи тектеги орун алмашкан атомдордун топтору болсо, төмөндөгүдөй эрежелер келип чыгат:

1) экинчи орун алмашуучу электрофилдер ядронун м-көмүртект атомундагы суутектин атому менен орун алмашып, негизинен м-изомери алынат.

2) экинчи тектеги орун алмашкан атомдордун топтору ядродугу электрондорду өзүнө тартып, анын (ядронун) электрондук тыгыздыгын азайткандыктан, электрофилдик орун алмашуу бензолго салыштырганда бир кыйла жай жүрөт.

Практика жүзүндө, бензолдун ядросундагы бир суутектин атому башка атом же атомдордун топтору менен орун алмашкан болсо, ага электрофилдүү реагентти таасир кылганда, анын үч изомеринин аралашмасы (о-, м- жана п-изомерлери) пайда болот. Бирок, орун алмашкан атом же атомдордун топтору биринчи тектеги атом же атомдордун топтору болсо, негизинен о- жана п-изомерлеринин аралашмасы алынып, м-изомери өтө эле аз болот. Эгерде бензолдун ядросундагы экинчи тектеги орун алмашкан атомдордун топтору болсо, негизинен м-изомери алынып, о- жана п-изомерлеринин суммасы өтө эле аз болот. Маселен толуолду нитрлөөдө 58,5% о-, 4,5% м- жана 34% п-, хлорбензолду нитрлөөдө 29,5% о-, 1% м- жана 69,5% п-, нитробензолду нитрлөөдө 6% о-, 93,5% м- жана 0,5% п-изомерлеринин аралашмасы алынат.

МОНОЦИКЛДҮҮ АРЕНДЕРДИН КЭЭ БИРЛЕРИ. БЕНЗОЛ. Арендердин практикада маанилүүсү жана эң жөнөкөйү — бензол. Ал өнөр жайларда негизинен таш көмүрдү кургак буулантып айдоодон алынат. Бензол +5,4°C да балкып эрип, +80,1°C да кайноочу

түссүз суюктук. Сууда өтө аз эрийт. Бирок, ал көп сандаган органикалык бирикмелерге жакшы эриткич болуп эсептелет. Бензол ар түрдүү майларды, каучуктарды, сырларды жана полимерлерди эритүүдө кенен колдонулуп, ар түрдүү спирттер, эфирлер, кетондор жана муз сыяктуу уксус кислотасы менен бардык көлөмдө аралашат.

Бензол нитробензолду, анилинди, хлорбензолду, фенолду, этилбензолду, изопропилбензолду, ацетонду, стиролду ж.б. заттарды алууда баштапкы продукт болуп, өнөр жайларда боёк заттарды, дары-дармектерди, пластмассаларды, синтетикалык булаларды жана айрым бир каучуктарды синтездөөдө колдонулат. Ал октан санын көбөйтүш үчүн мотордук отундардын составына да кошулат.

ТОЛУОЛ (метилбензол) — мүнөздүү жагымдуу жыты бар түссүз суюктук. Ал өнөр жайларда таш көмүрдү кургак буулантып айдоодон жана гептанды дегидроциклдештирүү процессинен алынат. Ал өнөр жайларда пластмассалардан ар түрдүү буюмдарды жасоодо, сырларды, типография боёкторун жана резиналарды өндүрүүдө эриткич катарында колдонулат. Мотордук отундардын сапатын жакшыртуу үчүн алардын составына кошулат. Толуол ар түрдүү боёк заттарды, синтетикалык булаларды алуудагы баштапкы продуктулардын бири.

Химия өнөр жайларында толуюлду нитрлөөдөн күчтүү жарылгыч зат болгон тринитротолуол (тротил) алынат.

КСИЛОЛДОР (диметилбензолдор). Ксилолдор бир аз этилбензолдун аралашмасы менен өнөр жайларда таш көмүрдү кургак буулантып айдоодон пайда болгон чайырлардын составынан бөлүнүп алынат. Ксилолдордун изомерлеринин аралашмасы (о-, м-жана п-ксилолдор) октан санын жогорулатыш үчүн мотордук отундардын составына кошулат жана алар ар түрдүү сырларга, каучуктарга эриткич катарында колдонулат.

о-Ксилолду калган изомерлеринен буулантып айдоо менен бөлүп алууга болот. м-Ксилол менен п-ксилолду бири-биринен бөлүп алуу үчүн аларды төмөнкү температурада фракцияларга кристаллдандыруу зарыл.

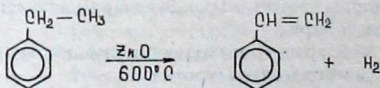
Ксилолдорду нитрлөөдөн айрым бир боёк заттарды синтездөөдөгү баштапкы продуктулар алынат, ал эми тринитроксилолдор күчтүү жарылгыч заттар болуп эсептелет. Химия өнөр жайларында негизинен о- жана п-ксилолдор колдонулат. Аларды кычкылдандыруудан бензолдикарбон кислоталары (фтал жана терефтал кислоталары) алынып, ал кислоталар полиэфир полимерлерин синтездөөдө колдонулат.

ЭТИЛБЕНЗОЛ. Этилбензол өнөр жайларда Фриделдин-Крафтстын реакциясы боюнча бензолду этилен менен алкилдөөдөн алынат. Андан өнөр жайларда негизинен стирол алынат. Этилбензол октан санын көбөйтүү үчүн мотордук отундардын составына да кошулат.

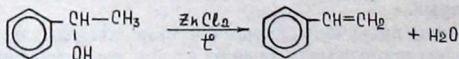
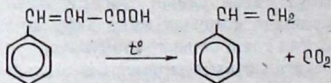
КУМОЛ (изопропилбензол). Фриделдин-Крафтстын реакциясы боюнча бензолду пропилен менен алкилдөөдөн кумол алынат. Ал фенол менен ацетонду өнөр жайларда алууда баштапкы продукт болуп эсептелет. Мындан башка мотордук отундардын составына октан санын жогорулатыш үчүн кошулат.

Бензолдун капталдарында каныкпаган углеводороддордун радикалдары бар арендердин практикада маанилүүлөрү жана эн жөнөкөйлөрү стирол ($C_6H_5-CH=CH_2$) менен фенилацетилен ($C_6H_5-C\equiv CH$).

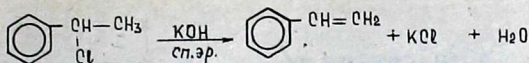
СТИРОЛ (винилбензол) — анчейин көп санда эмес таш көмүрдүн чайырынын составында кезигет. Ал өнөр жайларда $600^\circ C$ да, катализатор катарында цинктин оксиди же хромдун оксиди (III) менен алюминийдин оксидинин аралашмасын колдонуп, этилбензолду дегидрирлөөдөн көп санда өндүрүлөт:



Стиролдун түзүлүшүн корич кислотасын ($C_6H_5-CH=CH-COOH$) декарбоксилдөө же метилфенилкарбинолду дегидратациялоо реакциялары менен далилдөөгө болот:



Экинчи метод стиролду лабораториялык шартта алууда да колдонулат. Мындан башка лабораторияда, стирол 1-хлор-1-фенилэтанга щелочтордун спирттеги эритмесинтаасир кылуудан алынат:



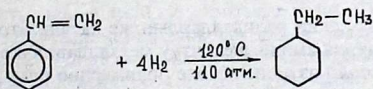
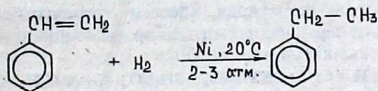
Демек, жогорудагы методдор этилен катарындагы углеводороддор менен стиролдун алынышы окшош экендигин көрсөтүп турат.

Стирол — 30,6°С да балкып эрип, 146°С да кайноочу, жагымдуу жыты бар суюктук.

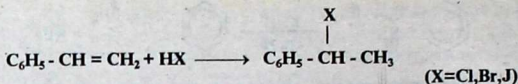
Стиролдун молекуласындагы винил радикалы этилен углеводороддору сыяктуу эле кошуп алуу, полимерлөө жана кычкылдануу реакцияларына кирет. Винил радикалы биринчи тектеги орун алмашкан атомдордун топторуна тиешелүү болуп, стиролго электрофилдик реагенттерди таасир кылганда электрофилдер ядронун о- жана п-көмүртөк атомдорундагы суутектин атомдору менен орун алмашат.

Стиролго мүнөздүү болгон негизги реакцияларга төмөндөгүлөр тиешелүү:

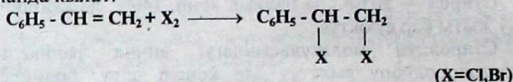
а) Катализатор катарында металл түрүндөгү никелди колдонуп, 2-3 атм. басымдын астында, кадимки температурада, б.а. жумшак шартта суутектин молекуласын таасир кылганда винил радикалы гидрилөө реакциясына кирип, этилбензолду пайда кылат. Ал эми катаалыраак шартта, б.а. ошол эле катализатордун катышуусунда, 110 атм. басымдын астында, 120°С да бензолдун ядросу да гидрилөө реакциясына кирип, реакциянын акырында этилциклогексан алынат:



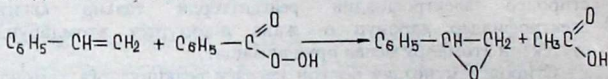
б) Стирол галогендүү суутектерди этилен углеводороддоруна салыштырганда оңой кошуп алат. Реакция Марковниковдун эрежеси боюнча жүрөт:



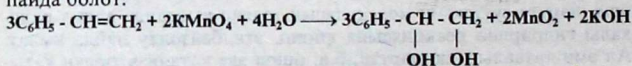
в) Жогоркудай эле кошуп алуу реакциясы (б) стирол менен галогендердин (хлор, бром) ортосунда жүрүп, α , β -дигалогенэтилбензолду пайда кылат:



г) Стиролду бензоилдин гидропероксиди менен кычкылдандырганда анын α -оксиди алынат:

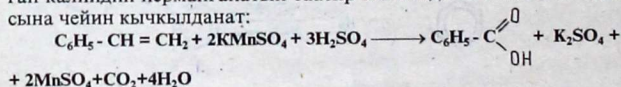


Стиролго чеберчилик менен суюлтулган калийдин перманганатынын эритмесин таасир кылуудан эки атомдуу спирт (гликоль) пайда болот:

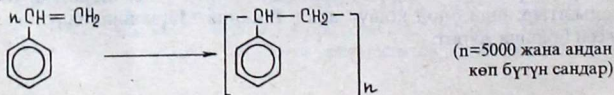


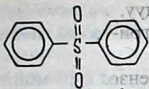
Ушундай эле продукт (гликоль) стиролду кумурска кислотасынын катышуусунда суутектин пероксиди менен кычкылдандыруудан да алынат.

Катаалыраак шарттарда, маселен стиролго концентрацияланган калийдин перманганатын таасир кылганда ал бензой кислотасына чейин кычкылданат:

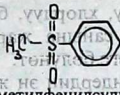


д) Стирол эркин радикалдардын же катализаторлордун катышуусунда (натрий амиди, щелочтуу металлдар, алкоголяттар ж.б.), же аны сактоодо өз алдынча эле полимерлөө реакциясына кирип, катуу массаны (полистиролду) пайда кылат. Схема түрүндө стиролдун полимерлениши төмөндөгүдөй:





дифенилсульфон



метилфенилсульфон

**АРЕНСУЛЬФОКИСЛОТАЛАРЫН АЛУУ ЖАНА АЛАРДЫН КАСИ-
ЕТТЕРИ.** Аренсульфокислоталар бензолго жана анын гомологдо-
руна түздөн-түз концентрацияланган же түтөгөн күкүрт кислота-
сын таасир кылуудан алынат (бензолго концентрацияланган кү-
күрт кислотасы менен түтөгөн күкүрт кислотасын таасир кылуу-
дан бензолсульфокислотасынын алынышы жана реакциялардын
механизми жогоруда 48 - 49 -беттерде келтирилген).

Реакциядан бөлүнүп чыккан суу күкүрт кислотасынын кон-
центрациясын төмөндөтөт. Анын концентрациясы 65% ке жеткен-
де реакция токтоп калат. Ошондуктан күкүрт кислотасы толугу
менен реакцияга кириши үчүн бензолдун санын азыраак алып, ре-
акцияны жогорку температурада жүргүзүп, реакциядан пайда бол-
гон сууну жана ашык бензолду чөйрөдөн кайра буулантып бөлүп
алып туруу керек. Суудан бөлүнүп алынган бензол кайра реакция-
нын чөйрөсүнө кошулат.

Реакциянын натыйжасында пайда болгон бензолсульфокисло-
тасы менен реакцияга кирбей калган күкүрт кислотасын бири-би-
ринен төмөндөгүдөй жолдор менен бөлүп алууга болот:

1) Бензолсульфокислотасы менен күкүрт кислотасынын ара-
лашмасына кайнатма туздун концентрацияланган эритмесин ко-
шуудан сууда начар эрүүчү, кайнатма туздун эритмесинде такыр
эрибеген бензолсульфокислотасынын натрий тузу пайда болот.
Натыйжада ал тузду чыпкалоо жолу менен бөлүп алып, ага туз
кислотасын таасир кылуудан таза бензолсульфокислотасы алынат.

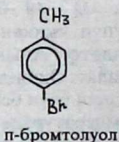
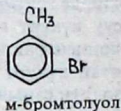
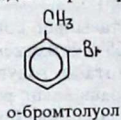
2) Аралашмага барийдин гидроксидинин эритмесин кошуудан
күкүрт кислотасынын барий тузунун чөкмөсү пайда болуп, бен-
золсульфокислотасынын барий тузу эритмеде калат. Сульфокисло-
талардын щелочтуу жер металлдарынан пайда болгон туздары
сууда жакшы эрийт. Чыпкалоо менен күкүрт кислотасынын барий
тузун бөлүп алып, фильтраттагы сууну толугу менен буулантып
бөлүп чыгаргандан кийин таза бензолсульфокислотасы калат.

Бензолго салыштырганда анын гомологдору сульфирлөө реак-
циясына жеңил кирет. Маселен толуюлду сульфирлөөдө о- жана
п-толуолсульфокислоталардын аралашмасы тез алынат жана про-
дуктулардын чыгышы бир кыйла көп болот.

фтордуу, хлордуу, бромдуу жана иоддуу, молекуладагы галогендердин санына жараша моно-, ди-, три- жана полигалогендүү арендерге бөлүнөт.

Арендердин эң жөнөкөйү болгон бензол бир моногалоген, үч дигалоген (бирдей галогендер менен), үчтөн три- жана тетрагалоген, бирден пента- жана гексагалоген орун алмашкан бирикмелерди пайда кылат (бензолдун гомологдорунун изомерлерин карагыла, 36 - 37 беттер).

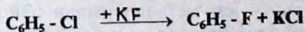
Бензолдун биринчи гомологу болгон толуолдун молекуласындагы бир суутектин атому бир галоген менен орун алмашканда, андан төрт бирикме алынат:



ГАЛОГЕНАРЕНДЕРДИ АЛУУ ЖАНА АЛАРДЫН КАСИЕТТЕРИ. Галогендер арендердин ядросунда жана капталдарындагы радикалдарда турган галогенарендерди алуунун негизги методдору менен жогоруда таанышканбыз (46,47,52 жана 65,66-беттерди карагыла). Алардан башка галогенарендер төмөндөгүдөй жолдор менен алынат:

а) Арендерди diazotирлөөдөн пайда болгон diaзобирикмелерден ядро менен түздөн-түз байланышкан бардык галогенарендер алынат (VIII бөлүмдү карагыла).

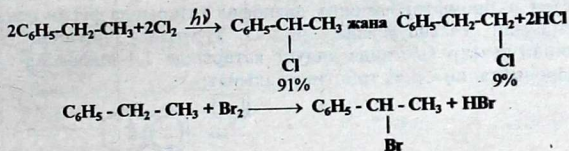
б) Жогоруда айтылгандай (46-бет) фторду түздөн-түз арендерге таасир кылуудан фторарендер пайда болбойт. Ошондуктан алар кыйыр жолдор менен, маселен хлорбензолго жогорку температурада, басымдын астында фтордуу калийди таасир кылуудан алынат:



Гексахлорбензолду суусуз фтордуу калий менен 530°C га чейин ысытканда гексафторбензол, тетрафтордихлорбензол ж.б. полигалогенбензолдор пайда болот (Н.Н.Ворожцов кичүүсү).

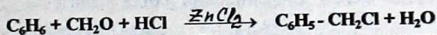
в) Галогендер ядронун капталдарындагы радикалдар менен байланышкан галогенарендерди алуу, майлар катарындагы моно-, ди-, три- жана полигалогендүү бирикмелерди алууга окшош (52-жана 66-беттер).

Жогоруда көрсөтүлгөндөй (52-бет) толуолго жарыктын же температуранын жардамы менен хлорду же бромду таасир кылуудан радикалдагы суутектин атомдору радикалдык механизм боюнча галогендер менен орун алмашып, чынжырлашкан уланма реакция жүрүп, галогендүү бензил, галогендүү бензилиден, бензотригалогениддер пайда болот. Эгерде ушундай эле шарттарда этилбензолго хлорду таасир кылууда 91% I-хлор-I-фенилэтан жана 9% 2-хлор-I-фенилэтан алынат. Ал эми этилбензол менен бромдун ортосунда селективдүү (тандалмалуу) реакция жүрүп, жалгыз гана I-бром-I-фенилэтан пайда болот:



Булardan башка мындай галогенарилдер галогеналкилдер сыяктуу эле ароматикалык спирттерге (гидроксид тобу ядронун капталдарындагы радикалдарда турган бирикмелер) ар түрдүү галогендүү бирикмелерди таасир кылуудан алынат (реакцияларын I бөлүк, 131-133-беттерден карагыла).

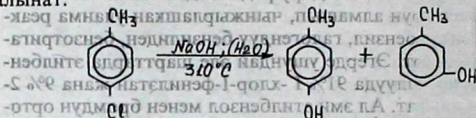
г) Хлор ядронун капталындагы радикал менен байланышкан бирикмелерди алуунун спецификалык методу болуп, хлорметилдөө реакциясы эсептелет (Г.Блан). Бул метод боюнча арендерге катализатор катарында хлордуу цинктин катышуусунда формальдегид менен хлордуу суутекти таасир кылуу керек:



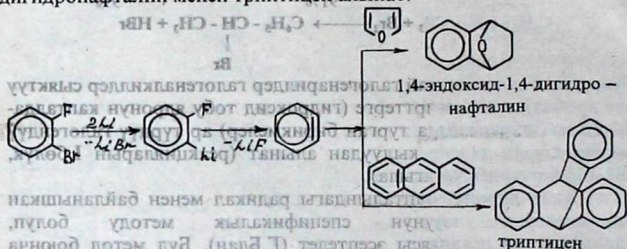
ФИЗИКАЛЫК КАСИЕТТЕРИ. Галогенарилдер кадимки шартта суюк же кристалл түрүндөгү заттар. Алардын көпчүлүк физикалык касиеттери алкилгалогениддердикине окшош. Маселен хлорбензол менен бромбензолдун кайноо температуралары н-гексилхлорид менен н-гексилбромиддикине өтө жакын. Арилгалогениддер алкилгалогениддер сыяктуу эле сууда эрибейт, бирок органикалык эриткичтерде жакшы эрийт; кайноо температуралары боюнча фторбензолдон иодбензолду көздөй жогорулайт.

Галогендер ядро менен түздөн-түз байланышкан галогенарилдердин жыты жакшы болот. Галогендер ядронун капталындагы α-көмүртектин атомунда турган арилгалогениддер көздөн жаш чыгаруучу, кескин жыттуу бирикмелер.

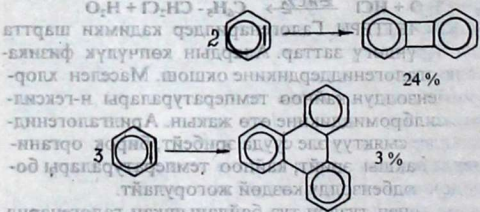
в) Жогорку температурада щелочтордун жардамы менен п-хлортолуолду гидролиздөөдөн тең сандагы п-жана м-крезолдор алынат:



г) Эритмеде аралык продукт катарында пайда болгон дегидробензолду диен синтезинин жардамы менен да далилдөөгө болот. Маселен о-бромфторбензолго диенофил катарында фуран менен антрацендин катышуусунда, металл түрүндөгү литийди же магнийди таасир кылганда, аддукт катарында 1,4-эндоксид-1,4-дигидронафталин менен триптицен алынат:



Ушул эле реакцияны диенофилдерди катыштырбай жүргүзгөндө, дегидробензол димерлөө жана тримерлөө реакцияларына кирип, дифенилен менен трифениленди пайда кылат:



(Антрацен жана фуран жөнүндө көп ядролуу арендер менен гетероциклдүү бирикмелерди карагыла)

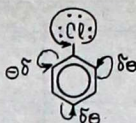
1	2	3	4	5
п- же 1,4-		-	117,0	1,001 (15°C)
Хлортолу- олдор	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$			
о- же 1,2-		-34,0	159,0	1,0817
м- же 1,3-		-47,8	162,0	1,0722
п- же 1,4-		+7,5	162,0	1,070
Бромто- луолдор	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$			
о- же 1,2-		-27,0	181,8	1,4220
м- же 1,3-		-39,8	183,7	1,4099
п- же 1,4-		+28,0	185,0	1,3898
Фтордуу бензил	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{F}$	-35,0	139,9	1,0228
Хлордуу бензил	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$	-43,0	179,0	1,1026 (18°C)
Бромдуу бензил	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}$	-4,0	198,0	1,4380 (22°C)
Фтордуу бензилиден	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHF}_2$	-	-	-
Хлордуу бензилиден	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCl}_2$	-16,0	207,0	1,2557 (14°C)
Бромдуу бензилиден	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHBr}_2$	-	140,0 (20 мм. Hg)	1,510 (15°C)
Бензотри- фторид	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}_3$	-29,0	102,4	1,196 (14°C)
Бензотри- хлорид	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_3$	-22,0	214,0	1,5573

ХИМИЯЛЫК КАСИЕТТЕРИ. Галогендер ядро менен түздөн-түз байланышкан галогенарилдердин галоген атомдору “аз кыймылдуу” болуп, алар нуклеофилдик реагенттер менен катаал шарттарда гана орун алмашуу реакцияларына кирет. Галогендердин ядро менен байланышкан бышыктыгы иодарилден фторарилди көздөй жогорулайт.

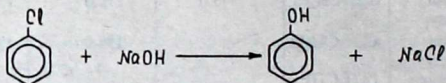
Галогенарилдерге төмөндөгүдөй реакциялар мүнөздүү:

1) Галогендердин нуклеофилдик орун алмашуу реакциялары.

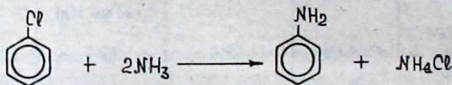
Галогенарилдердин галогендеринин нуклеофилдик реагенттерге инерттүүлүгү, галогендердин бош р электрондору ядронун п-байланыштарын көздөй жылышып, С-галогендердин аралыгынын кыскарылышы менен түшүндүрүлөт:



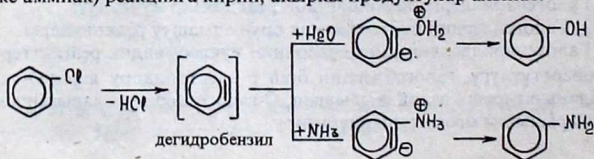
б.а. ядро менен түздөн-түз байланышкан галогендердин химиялык касиеттери кош байланыштагы көмүртектин атому менен байланышкан галогендердин химиялык касиеттерине окшош болот. Ошондуктан, хлор- жана бромбензолдордун молекуларындагы галогендер 300°C да же катализаторлордун катышуусунда [катализатор катарында жездин порошугу же жездин туздары (I) колдонулат] андан төмөнүрөөк температурада (200-250°C) гана жегич щелочтор менен нуклеофилдик орун алмашуу реакцияларына кирип, фенолду пайда кылат:



Ушул эле продуктуларга 180-200°C да, жогорудагы эле катализаторлордун катышуусунда аммиакты таасир кылуудан анилин алынат:

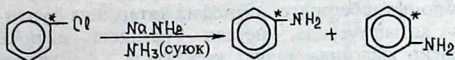


Бул реакциялардын механизми галогеналкилдердин нуклеофилдик орун алмашуу реакцияларынан башкача жүрөт, б.а. галогенарилдерге күчтүү нуклеофилдик реагенттерди таасир кылганда адегенде молекуладан галогендүү суутектер бөлүнүп чыгып, реакцияга өтө жөндөмдүү болгон дегидробензол (Г.Виттиг) деген аралык продукт пайда болот. Ал нуклеофилдер менен (маселен суу же аммиак) реакцияга кирип, акыркы продуктулар алынат:

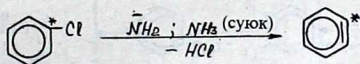


Реакциялардын жогорудагыдай механизм менен жүрүшүн (аралык продукт катарында дегидробензолдун пайда болушун) төмөндөгүдөй жолдор менен далилдөөгө болот:

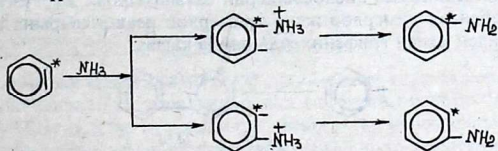
а) Эгерде хлор бензолдун молекуласындагы тамгаланган көмүртектин атому менен (C¹⁴) байланышкан хлорбензолго суюк аммиактагы натрийдин амидин таасир кылууда, амин тобу (-NH₂) болжол менен теңи тамгаланган, теңи анын коңшусундагы кадимки эле көмүртектин атому менен байланышкан бирикме алынат:



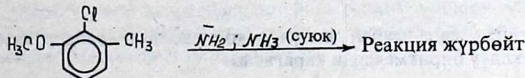
Реакциянын мындай жүрүшүнүн себеби — адегенде хлорбензолдун молекуласынан хлордуу суутек бөлүнүп чыгып, дегидробензол пайда болот:



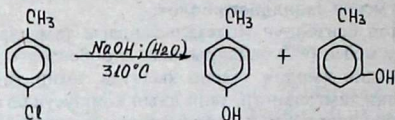
Реакциянын экинчи баскычында аммиак дегидробензолдун тамгаланган көмүртек атомуна же анын коңшусундагы суутеги жок көмүртектин атомуна кошулат:



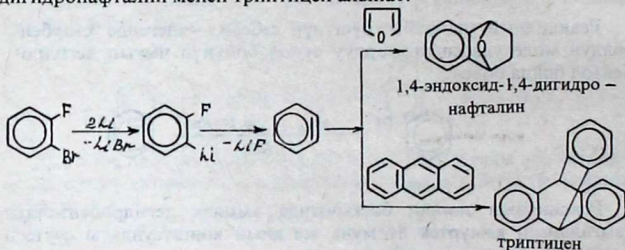
б) Эгерде ядродугу галогендин эки о- абалындагы суутектин атомдорунун ордунда башка атомдордун топтору болсо (маселен -OCH₃ жана -CH₃), анда жогорудагыдай аминдөө реакциясы жүрбөйт, анткени галоген нуклеофилдик реагенттин таасири менен молекуладан галогендүү суутек түрүндө бөлүнүп чыкпайт:



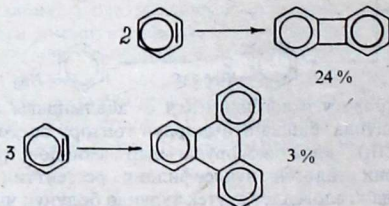
в) Жогорку температурада щелочтордун жардамы менен п-хлортолуолду гидролиздөөдөн тең сандагы п- жана м-крезолдор алынат:



г) Эритмеде аралык продукт катарында пайда болгон дегидробензолду диен синтезинин жардамы менен да далилдөөгө болот. Маселен о-бромфторбензолго диенофил катарында фуран менен антрацендин катышуусунда, металл түрүндөгү литийди же магнийди таасир кылганда аддукт катарында 1,4-эндооксид-1,4-дигидронафталин менен триптицен алынат:



Ушул эле реакцияны диенофилдерди катыштырбай жүргүзгөндө, дегидробензол димерлөө жана тримерлөө реакцияларына кирип, дифенилен менен трифениленди пайда кылат:



(Антрацен жана фуран жөнүндө көп ядролуу арендер менен гетероциклдүү бирикмелерди карагыла)

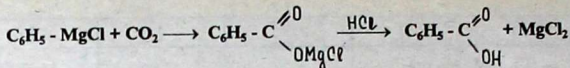
1	2	3	4	5
п- же 1,4-		-	117,0	1,001 (15°C)
Хлортолу- олдор	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$			
о- же 1,2-		-34,0	159,0	1,0817
м- же 1,3-		-47,8	162,0	1,0722
п- же 1,4-		+7,5	162,0	1,070
Бромто- луолдор	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$			
о- же 1,2-		-27,0	181,8	1,4220
м- же 1,3-		-39,8	183,7	1,4099
п- же 1,4-		+28,0	185,0	1,3898
Фтордуу бензил	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{F}$	-35,0	139,9	1,0228
Хлордуу бензил	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$	-43,0	179,0	1,1026 (18°C)
Бромдуу бензил	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}$	-4,0	198,0	1,4380 (22°C)
Фтордуу бензилиден	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHF}_2$	-	-	-
Хлордуу бензилиден	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCl}_2$	-16,0	207,0	1,2557 (14°C)
Бромдуу бензилиден	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHBr}_2$	-	140,0 (20 мм. Hg)	1,510 (15°C)
Бензотри- фторид	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}_3$	-29,0	102,4	1,196 (14°C)
Бензотри- хлорид	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_3$	-22,0	214,0	1,5573

ХИМИЯЛЫК КАСИЕТТЕРИ. Галогендер ядро менен түздөн-түз байланышкан галогенарилдердин галоген атомдору “аз кыймылдуу” болуп, алар нуклеофилдик реагенттер менен катаал шарттарда гана орун алмашуу реакцияларына кирет. Галогендердин ядро менен байланышкан бышыктыгы иодарилден фторарилди көздөй жогорулайт.

Галогенарилдерге төмөндөгүдөй реакциялар мүнөздүү:

1) Галогендердин нуклеофилдик орун алмашуу реакциялары.

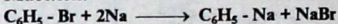
Галогенарилдердин галогендеринин нуклеофилдик реагенттерге инерттүүлүгү, галогендердин бош р электрондору ядронун п байланыштарын көздөй жылышып, С-галогендердин аралыгынын кыскарылышы менен түшүндүрүлөт:



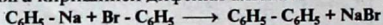
Галогенарилдер (фторарилдерден башкалары) металл түрүндөгү литий менен реакцияга кирип, таза металлорганикалык бирикмелерди пайда кылат. Маселен фениллитийдин алынышы:



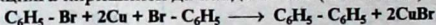
Металл түрүндөгү натрий менен галогенарилдерден диарил алынат (Вюрцтик-Фиттигдин реакциясы). Бирок, реакцияны натрийорганикалык бирикме пайда болгон баскычында токтотуп калууга да болот. Маселен:



Пайда болгон фенилнатрийдин экинчи молекула бромбензол менен реакцияга киришинен дифенил алынат:



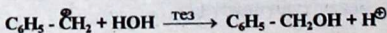
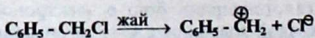
Дифенил хлор-, бром- же иодбензолдун металл түрүндөгү жез менен реакцияга киришинен да пайда болот (Ф.Ульман):



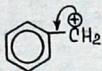
3. Жогоруда көрсөтүлгөндөй (58-60-беттер), ядродогу галогендер биринчи тектеги орун алмашкан атомдорго тиешелүү болуп, экинчи орун алмашуучу электрофилдик реагенттерди ядронун о-жана п- абалына багыттайт. Мындай реакцияларга галогендөө, алкилдөө, ацилдөө, нитрлөө жана сульфирлөө реакциялары тиешелүү. Бул реакциялардын көпчүлүгү катализаторлордун катышуусу менен жүрөт (реакциялары жана алардын механизмдери жогоруда арендердин химиялык касиеттеринде келтирилген).

Галогендер ядронун капталдарындагы радикалдарда жайланышкан галогенарендердин химиялык касиеттери майлар катарындагы галогендүү бирикмелерге окшош болуп, аларга негизинен нуклеофилдик орун алмашуу реакциялары мүнөздүү.

а) Галогендер ядронун капталындагы α - көмүртектин атомундагы галогенарендердин касиеттери аллилгалогениддердикине окшош. Мындай молекулалардын галогендери башка атомдор жана атомдордун топтору менен нуклеофилдик орун алмашуу реакцияларына (маселен гидролиз реакциясына) оңой кирет. Маселен хлордуу бензилдин гидролизденишинен бензил спирти алынат. Реакция S_N1 механизми менен төмөндөгүдөй схемада жүрөт:

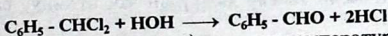


Реакциянын биринчи баскычында алынган карбкатион аллил катиону сыяктуу эле өтө туруктуу. Анын туруктуулугу α - көмүртектин атомундагы оң заряд ошол гана көмүртектин атомунда болбостон ал ядродогу π -электрондорду көздөй жылышып, ядро да бир аз оң зарядга ээ болушу менен түшүндүрүлөт:

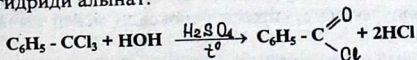


Натыйжада мындай катион тез пайда болуп, туруктуу келет. Демек, реакция экинчи реагенттин (нуклеофилдин) концентрациясына көз каранды болбой, тез жүрөт.

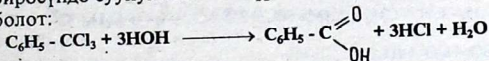
б) Ядронун α -көмүртек атомундагы галогендин саны көбөйгөн сайын ал молекулалардын нуклеофилдик реагенттерге инерттүүлүгү жогорулайт. Маселен хлордуу бензилиден ($C_6H_5-CHCl_2$) ысытууда гана суу менен гидролиз реакциясына кирип, бензальдегидди пайда кылат:



Ал эми бензотрихлорид ($C_6H_5-CCl_3$) жогорку температурада, күкүрт кислотасынын катышуусунда гана суу менен (1 моль) гидролиз реакциясына кирет. Реакциянын натыйжасында бензой кислотасынын хлорангидриди алынат:



Бул метод өнөр жай масштабында колдонулат. Эгерде реакциянын чөйрөсүндө суунун саны көбүрөөк болсо, бензой кислотасы пайда болот:

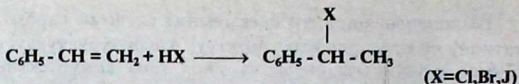


Бензотрихлоридге үчфтордуу сурьманы таасир кылуудан бензотрифторид алынат:

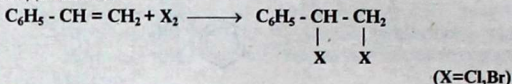


Бензотрифторид гидролиз реакциясына кирбейт.

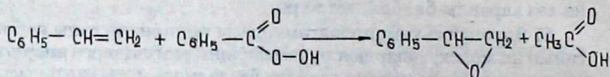
в) Галогендер ядронун β - жана андан алыскы көмүртектердин атомдорунда жайланышкан галогенарендердин (моно-, ди- жана тригалогенарендердин) химиялык касиеттери майлар катарындагы галогендүү бирикмелердин химиялык касиеттеринен эч айырмаланбайт.



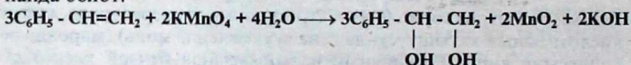
в) Жогоркудай эле кошуп алуу реакциясы (б) стирол менен галогендердин (хлор, бром) ортосунда жүрүп, α , β -дигалогенэтилбензолду пайда кылат:



г) Стиролду бензоилдин гидропероксиди менен кычкылдандырганда анын α -оксиди алынат:

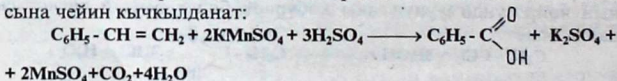


Стиролго чеберчилик менен суюлтулган калийдин перманганатынын эритмесин таасир кылуудан эки атомдуу спирт (гликоль) пайда болот:

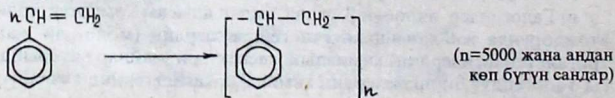


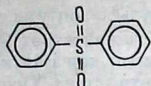
Ушундай эле продукт (гликоль) стиролду кумурска кислотасынын катышуусунда суутектин пероксиди менен кычкылдандырудан да алынат.

Катаалыраак шарттарда, маселен стиролго концентрацияланган калийдин перманганатын таасир кылганда ал бензой кислота-сына чейин кычкылданат:

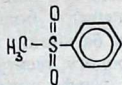


д) Стирол эркин радикалдардын же катализаторлордун катышуусунда (натрий амиди, щелочтуу металлдар, алкоголяттар ж.б.), же аны сактоодо өз алдынча эле полимерлөө реакциясына кирип, катуу массаны (полистиролду) пайда кылат. Схема түрүндө стиролдун полимерлениши төмөндөгүдөй:





дифенилсульфон



метилфенилсульфон

АРЕНСУЛЬФОКИСЛОТАЛАРЫН АЛУУ ЖАНА АЛАРДЫН КАСИ-ЕТТЕРИ. Аренсульфокислоталар бензолго жана анын гомологдо-руна түздөн-түз концентрацияланган же түтөгөн күкүрт кислота-сын таасир кылуудан алынат (бензолго концентрацияланган кү-күрт кислотасы менен түтөгөн күкүрт кислотасын таасир кылуу-дан бензолсульфокислотасынын алынышы жана реакциялардын механизми жогоруда 48 - 49 -беттерде келтирилген).

Реакциядан бөлүнүп чыккан суу күкүрт кислотасынын кон-центрациясын төмөндөтөт. Анын концентрациясы 65% ке жеткен-де реакция токтоп калат. Ошондуктан күкүрт кислотасы толугу менен реакцияга кириши үчүн бензолдун санын азыраак алып, ре-акцияны жогорку температурада жүргүзүп, реакциядан пайда бол-гон сууну жана ашык бензолду чөйрөдөн кайра буулантып бөлүп алып туруу керек. Суудан бөлүнүп алынган бензол кайра реакция-нын чөйрөсүнө кошулат.

Реакциянын натыйжасында пайда болгон бензолсульфокисло-тасы менен реакцияга кирбей калган күкүрт кислотасын бири-би-ринен төмөндөгүдөй жолдор менен бөлүп алууга болот:

1) Бензолсульфокислотасы менен күкүрт кислотасынын ара-лашмасына кайнатма туздун концентрацияланган эритмесин ко-шуудан сууда начар эрүүчү, кайнатма туздун эритмесинде такыр эрибеген бензолсульфокислотасынын натрий тузу пайда болот. Натыйжада ал тузду чыпкалоо жолу менен бөлүп алып, ага туз кислотасын таасир кылуудан таза бензолсульфокислотасы алынат.

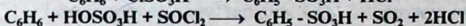
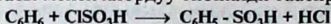
2) Аралашмага барийдин гидроксидинин эритмесин кошуудан күкүрт кислотасынын барий тузунун чөкмөсү пайда болуп, бен-золсульфокислотасынын барий тузу эритмеде калат. Сульфокисло-талардын щелочтуу жер металлдарынан пайда болгон туздары сууда жакшы эрийт. Чыпкалоо менен күкүрт кислотасынын барий тузун бөлүп алып, фильтраттагы сууну толугу менен буулантып бөлүп чыгаргандан кийин таза бензолсульфокислотасы калат.

Бензолго салыштырганда анын гомологдору сульфирлөө реак-циясына жеңил кирет. Маселен толуолду сульфирлөөдө о-жана п-толуолсульфокислоталардын аралашмасы тез алынат жана про-дуктулардын чыгышы бир кыйла көп болот.

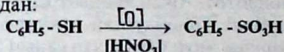
Сульфо топ экинчи тектеги орун алмашкан атомдордун топторуна тиешелүү болгондуктан экинчи сульфо топту ал ядронун мабалына багыттайт жана реакция 220°C да жай жүрөт. Эки сульфо топ ядродогу электрондордун тыкыстыгын көп азайткандыктан үчүнчү сульфо топту ядрого киргизүү өтө татаал. Үчүнчү сульфо топту ядрого киргизүү реакциясы 280°C да, өтө эле жай жүрөт.

Жогорку методдордон башка аренсульфокислоталар төмөндөгүдөй жолдор менен алынат:

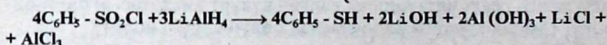
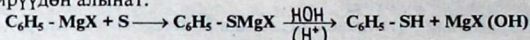
а) Кадимки температурада эле Фриделдин-Крафтстын катализаторунун катышуусунда арендерге хлорсульфон кислотасын же күкүрт кислотасы менен хлордуу тионилди таасир кылуудан:



б) Меркаптандарды (тиофенолдорду) азот кислотасы менен кычкылдандыруудан:



Өз учурунда тиофенолдор Гриньярдын реактивине күкүрттү таасир кылып, алынган продуктуну гидролиздөөдөн же арендердин сульфохлориддерин литийалюминийгидриди менен калыбына келтирүүдөн алынат:



ФИЗИКАЛЫК КАСИЕТТЕРИ. Аренсульфокислоталар сууда жакшы эрүүчү, гидроскоптуу кристаллдар.

ХИМИЯЛЫК КАСИЕТТЕРИ. Аренсульфокислоталары күкүрт кислотасы сыяктуу эле күчтүү кислоталар. Алар химиялык активдүү бирикмелерге тиешелүү. Аренсульфокислоталардын активдүүлүгүн галогеналкилдер менен салыштырууга болот. Демек, алардын жардамы менен арендердин көпчүлүк туундулары алынат.

Аренсульфокислоталары химиялык реакцияларга үч түрдүү кирет:

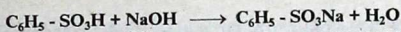
1) Сульфо топтор реакцияга кирип, сульфокислоталардын туундулары алынат.

2) Сульфо топтор орун алмашуу реакцияларына кирип, арендерди жана алардын туундуларын пайда кылат.

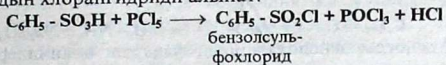
3) Реакцияга бензолдун ядросу кирет.

I. Сульфо топторго тиешелүү реакциялар төмөнкүлөр:

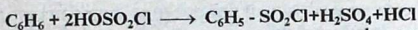
а) Жегичтер менен реакцияга кирип, сульфокислоталардын туздарын пайда кылат:



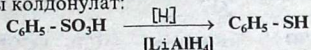
б) Фосфордун хлориди (V) менен реакцияга киришинен сульфокислоталардын хлорангидриди алынат:



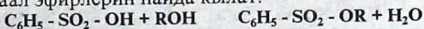
Бирок, көпчүлүк учурларда, практикада аренсульфохлориддер арендерге ашыгы менен хлорсульфон кислотасын таасир кылуудан алынат:



в) Күчтүү калыбына келтиргичтер менен сульфо топтор тиофенолдорго чейин калыбына келет. Калыбына келтиргичтер катарында литийалюминийгидриди же күкүрт кислотасындагы цинктин кырындылары колдонулат:

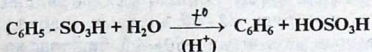


г) Аренсульфокислоталары спирттер менен реакцияга кирип, алардын татаал эфирлерин пайда кылат:



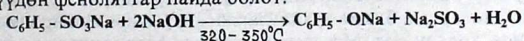
II. Аренсульфокислоталардын сульфо топтору жогорку температурада төмөндөгүдөй нуклеофилдик орун алмашуу реакцияларына кирет:

а) Суялтулган туз кислотасынын чөйрөсүндө аренсульфокислоталарга 150-200°C да суунун буусун таасир кылуудан гидролиз реакциясы жүрүп, арендер жана күкүрт кислотасы алынат:



Кээ бир сульфокислоталар аларды суунун буусу менен эле буулантып айдоодо гидролиз реакциясына кирет. Десульфирлөө реакциясы көбүнчө препаративдик максаттар үчүн изомердик бирикмелерди бири-биринен бөлүп алууда колдонулат. Маселен ушул метод менен м-кислолду о- жана п-кислолдордон бөлүп алууга болот.

б) Сульфокислоталардын туздарын щелочтор менен балкытып эритүүдөн феноляттар пайда болот:



Феноляттардын минералдык кислоталар менен реакцияга киришинен фенолдор алынат:



Бул метод өнөр жайларда фенолду алуунун бир жолу болуп

эсептелет.

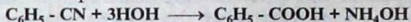
в) Аренсульфо кислоталардын натрий туздарына амид натрийди кошуп ысытканда аренаминдер алынат:



г) Аренсульфо кислоталардын туздарын цианиддер менен балкытып эритүүдөн нитрилдер пайда болот:



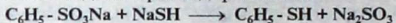
Нитрилдерди кислотанын чөйрөсүндө гидролиздөөдөн ароматикалык кислоталар алынат:



Мындай карбон кислоталарды түздөн-түз эле аренсульфо кислоталарынын туздарын кумурска кислотасынын туздары менен балкытып эритүүдөн да алууга болот:



д) Аренсульфо кислоталардын натрий тузун натрийдин бисульфиди менен ысытканда тиофенолдор алынат:

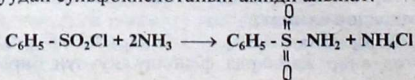


III. Аренсульфо кислоталардын молекуласындагы бензолдун ядросунда бардык эле электрофилдик орун алмашуу реакциялары жүрөт. Сульфо тобу экинчи тектеги орун алмашкан атомдордун тобуна тиешелүү болгондуктан, экинчи орун алмашуучу электрофилдерди (катализаторлордун катышуусунда жүргөн галогендөө, алкилдөө, ацилдөө, нитрлөө жана сульфирлөө реакциялары) ядронун м-абалына багыттайт (ядродо электрофилдик орун алмашуу реакциялары жогоруда 42 - 49, алардын м-абалда орун алмашуу реакцияларынын механизми 60 - 62 -беттерде келтирилген).

АРЕНСУЛЬФОКИСЛОТАЛАРЫНЫН ТУУНДУЛАРЫ. Аренсульфо кислоталарынын туундуларына алардын туздары, хлорангидриддери, татаал эфирлери, амиддери ж.б.лар тиешелүү.

Бензолдун сульфонат натрийи, жогоруда айтылгандай, өнөр жайларда фенолду алууда колдонулат жана арендердин натрий сульфонат топтору боёк заттардын составына кошулуп, алардын (боёктордун) сууда эришин жогорулатат.

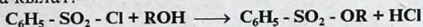
Аренсульфо кислоталарынын хлорангидриддери негизинен сульфокислоталардын башка туундуларын алууда аралык продукт катарында колдонулат. Маселен бензолсульфохлоридге аммиакты таасир кылуудан сульфокислотанын амиди алынат:



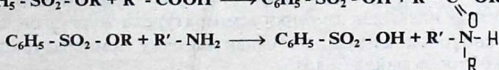
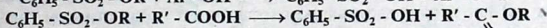
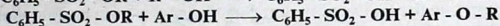
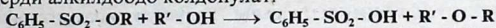
Сульфокислоталардын амиддери щелочтордо жакшы эрүүчү, нейтралдуу, түссүз кристалл түрүндөгү заттар. Алар хлор менен реакцияга кирип, амин тобундагы бир жана эки суутектин атомдо-ру хлор менен орун алмашып, хлораминдер деген заттар алынат. Маселен бензолсульфокислотасынын амидинен хлорамин Б жана дихлорамин Б ($C_6H_5 - SO_2 - NHCl$, $C_6H_5 - SO_2 - NCl_2$), ал эми п-толуол-сульфокислотасынын амидинен хлорамин Т жана дихлорамин Т ($p - CH_3 - C_6H_4 - SO_2 - NHCl$, $p - CH_3 - C_6H_4 - SO_2 - NCl_2$) пайда болот. Булар дезинфицирлөөчү заттар катарында колдонулат, анткени алар гидролиз реакциясына киргенде баштапкы сульфамиддерди жана хлорсымак кислотасын ($HOCl$) пайда кылат.

Аренсульфамиддер карбон кислоталарынын амиддерине салыштырганда гидролиз реакциясына жай кирет. Сульфамиддердин кээ бирлери медицинада химиятерапияда колдонулат.

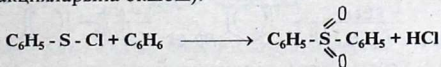
Сульфокислоталардын хлорангидриддери натрийдин жегичинин катышуусунда спирттер менен реакцияга кирип, татаал эфирлерди пайда кылат:



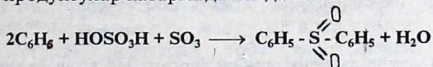
Аренсульфокислоталардын татаал эфирлери органикалык синтеттерде спирттерди, фенолдорду, карбон кислоталарын жана аминдерди алкилдөөдө колдонулат:



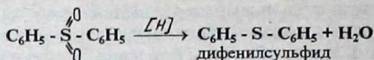
Сульфокислоталардын хлорангидриддери алюминийдин хлоридинин катышуусунда (катализатор) арендер менен реакцияга кирип, аренсульфондорду пайда кылат (Фриделдин-Крафтстын реакцияларына окшош):



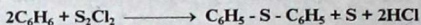
Аренсульфондор, арендерди сульфирлөөдө чөйрөдө арендердин саны көбүрөөк болсо аренсульфокислоталар менен катар жардамчы продуктулар катарында пайда болот:



Аренсульфондор химиялык реагенттерге өтө инерттүү жана жогорку температурага чыдамдуу бирикмелер. Алар күчтүү калыбына келтиргичтер менен сульфиддерге чейин калыбына келет:



Аренсульфиддер негизинен арендерге Льюистин кислоталарынын катышуусунда күкүрттүн галогениддерин таасир кылуудан алынат:



Дифенилсульфид күчтүү кычкылдандыргычтар менен (маселен H_2O_2) эки баскычта: адегенде белгилүү сандагы кычкылдандыргычтар менен дифенилсульфоксидге $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{S} \rightarrow \text{O}]$, андан ары кычкылдандыргычтар көбүрөөк болсо, дифенилсульфонго чейин кычкылданат.

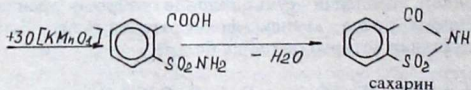
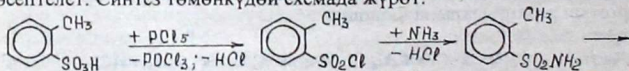
Аренсульфо кислоталардын практикада эң негиздүүлөрү төмөнкүлөр:

БЕНЗОЛСУЛЬФОКИСЛОТАСЫ — бензолду концентрацияланган күкүрт кислотасы менен 80°C да сульфирлөөдөн алынат. Суусуз таза бензолсульфо кислотасы 65°C да, анын дигидраты 44°C да балкып эрийт.

Бензолсульфо кислотасы күчтүү кислота болгондуктан этерификация жана дегидратация реакцияларына катализатор катарында колдонулат.

ТОЛУОЛСУЛЬФОКИСЛОТАЛАРЫ. Толуолду концентрацияланган күкүрт кислотасы менен сульфирлөөдөн о-толуолсульфо кислотасы менен п-толуолсульфо кислотасынын аралашмасы алынат. Реакцияны 100°C дан төмөнкү температурада жүргүзгөндө о-изомери көбүрөөк алынса, 100°C дан жогорку температурада п-изомери көбүрөөк пайда болот.

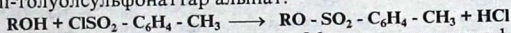
о-Толуолсульфо кислотасы с а х а р и н д и (о-бензойсульфо кислотасынын имиди) синтездөөдөгү баштапкы продукт болуп эсептелет. Синтез төмөнкүдөй схемада жүрөт:



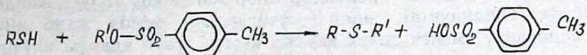
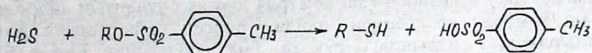
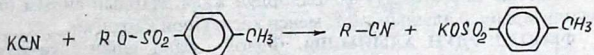
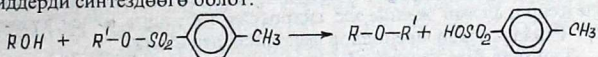
Сахарин сууда дээрлик эрибей турган, 244°C да балкып эрүүчү кристалл. Ал сахарозадан [тростник (камыш) кантынан] ~ 500 эсе таттуу. Анын сууда эрүүчү натрий тузу айрым бир заттардын даамынын таттуулугун жогорулатуу үчүн алардын составына кошу-

лат.

п-Толуолсульфоокислотасы толуолду сульфурлөөдөн башка п-толуолсульфохлоридди (тозилхлоридди) гидролиздөөдөн да алынат. Ал этерификация жана дегидрирлөө реакцияларына катализатор болуп эсептелет. Тозилхлорид ($\text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{SO}_2\text{Cl}$) айрым бир заттарга тозил топторун киргизүүдө колдонулат. Маселен щелочтордун катышуусунда спирттерге тозилхлоридди таасир кылуудан алкил-п-толуолсульфонаттар алынат:



Тозилаттар түссүз кристаллдар. Метил-п-толуолсульфонат 28°C да, ал эми этил-п-толуолсульфонат 32°C да балкып эрийт. Тозилаттар эн жакшы алкилдөөчү реагенттер. Алардын жардамы менен жөнөкөй эфирлерди, нитрилдерди, тиолдорду жана сульфиддерди синтездөөгө болот:



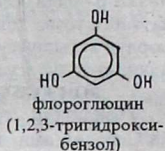
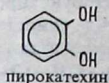
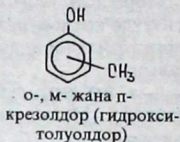
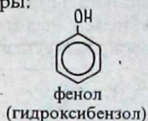
V БӨЛҮМ

АРОМАТИКАЛЫК ОКСИБИРИКМЕЛЕР ЖЕ ОКСИАРЕНДЕР

Арендердин жана анын гомологдорунун суутек атомдору гидроксид топтору менен орун алмашкан бирикмелер оксиарендер деп аталат. Алар молекуладагы гидроксид топторунун санына жараша бир, эки, үч жана көп атомдуу оксиарендерге, гидроксид топторунун молекулада жайланышкан абалдарына жараша аренолдорго жана арилалканолдорго бөлүнөт. Эгерде гидроксид тобу ядро менен түздөн-түз байланышып турса аренолдор, гидроксид тобу ядронун капталдарындагы радикалдарга жайланышса арилалканолдор деп аталат.

А. АРЕНОЛДОР ЖЕ ФЕНОЛДОР

Аренолдорго көпчүлүк учурларда тривиалдык аттар колдонулат. Кээде алардын аттары арендердин алдына “гидрокси” мүчөсүн кошуу менен аталат. Маселен, төмөнкү бирикмелердин аттары:



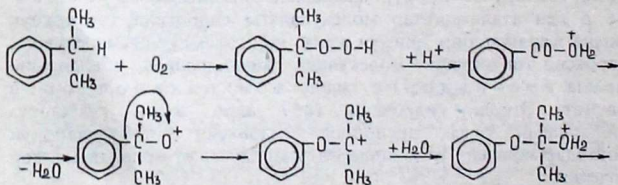
Демек, аренолдордун эң жөнөкөйү болгон гидроксibenзол жөн эле фенол, ал эми жалпы эле гидроксид тобу ядро менен түздөнтүз байланышкан аренолдор фенолдор деп аталат.

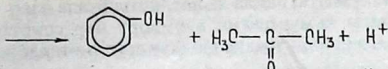
Төмөндө бир атомдуу фенолдордун жана алардын айрым бир туундуларынын алыныштары менен касиеттери каралган.

ФЕНОЛДОРДУН АЛЫНЫШЫ. Фенол жана анын жөнөкөй гомологдору негизинен таш көмүрдү кургак буулантып айдоодон (таш көмүрдү кокстоодон) пайда болгон чайырлардан жана чайырлардын алдындагы суудан бөлүнүп алынат. Бирок, бул метод менен алынган фенолдор өнөр жайларды толук жабды албайт. Ошондуктан өнөр жайларды фенол жана анын гомологдору менен толук камсыз кылуу үчүн аларды алуунун синтетикалык жолдору да бар. Аларга төмөнкүлөр тиешелүү:

а) Сульфокислоталардын туздарын щелочтор менен балкытып эритүүдөн феноляттар, аларга минералдык кислоталарды таасир кылуудан фенолдор алынат (реакциясын §1 -беттен карагыла).

б) Кумолдун же экинчилик бутилбензолдун гидропероксидин кислотанын чөйрөсүндө ажыратуудан фенол алынат. Кумолдун пероксидинин ажырашынан фенол менен катар өнөр жайлардагы маанилүү продуктулардын бири болгон ацетон да алынат. Реакциянын схемасы:

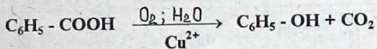




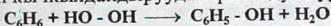
Жогорку эки метод тең фенолду өнөр жайларда алууда кенири колдонулат.

в) Арилгалогениддерди щелочтордун катышуусунда гидролиздөөдөн фенолдор алынат (72 -бет).

г) Карбон кислоталарын кычкылдандыруу – декарбоксилдөөдөн фенол алынат. Реакция 200-300°C да, катализатор катарында жездин (II) туздарынын катышуусунда жүрөт:

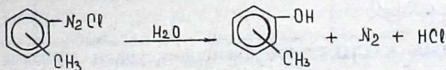


д) Катализатор катарында кээ бир металлдардын туздарын колдонууда [маселен, Fe (II), Cu (II), Ti (III)] бензолду суутектин пероксиди менен кычкылдандыруудан фенолду алууга болот:



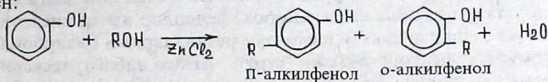
Реакциядан продуктунун чыгышы анчейин көп болбойт.

е) Диазоарендерди суу менен кайнатуудан фенолдор алынат. Бул процесс фенолдун өзүн эмес анын гомологдорун, маселен крезолдорду синтездөөдө көбүрөөк колдонулат:



(Диазоарендер жөнүндө VIII бөлүмдөн карагыла).

Бул методдон тышкары фенолдун гомологдору бензолдун сульфо жана галогендүү туундуларынан да алынат (жогорудагы а жана в методдорун карагыла). Бирок, фенолдун гомологдорун көпчүлүк учурларда фенолдун өзүн алкилдөөдөн алуу ыңгайлуу. Маселен:






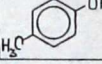
ФИЗИКАЛЫК КАСИЕТТЕРИ. Фенол жана анын гомологдору мүнөздүү “карболдук жыты” бар кристаллдар. Кээ бир гомологдору, маселен м-крезол түссүз суюктук. Фенолдорду сактоодо, алар абадагы кычкылтек менен кычкылданып, өндөрү күңүрттөнөт. Ациклдүү спирттерге салыштырганда фенолдун уюлдуудугу алда канча жогору болгондуктан молекулалардын ортосунда күчтүү-

рөөк суутектик байланышты пайда кылат, натыйжада алар молекулада бирдей сандагы көмүртектин атомдору бар спирттерден жогору температурада кайнайт жана уюлдуу эриткичтерде жакшы эрийт.

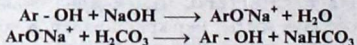
100 г сууда 9 г фенол эрийт, ал эми анын гомологдору практика жүзүндө сууда эрибейт.

Айрым бир практикада маанилүү фенолдордун физикалык касиеттери 6-таблицада келтирилген.

6-таблица

Аттары	Формуласы	Балкып эрүү температурасы, °C	Кайноо температурасы, °C	Тыгыздыгы d_4^{20}
Фенол		43,0	181,0	1,072
о-Крезол		30,0	191,5	1,0465
м-Крезол		11,0	201,0	1,034
п-Крезол		36,0	202,5	1,035

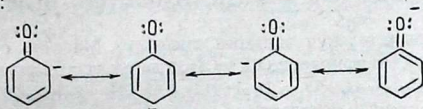
ХИМИЯЛЫК КАСИЕТТЕРИ. Фенолдор суудан, айрыкча спирттерден күчтүү, бирок көмүр кислотасынан жана карбон кислоталарынан начар кислоталар. Маселен суунун диссоциация константасы $1,8 \cdot 10^{-16}$ га барабар болсо, фенолдуку $1,3 \cdot 10^{-10}$ го, көмүр кислотасыныкы $4,9 \cdot 10^{-7}$ ге, уксус кислотасыныкы $1,8 \cdot 10^{-5}$ ке барабар. Демек, фенолдор кислоталарга тиешелүү болуп (ушул себептен фенолдун өзү карбол кислотасы деп да аталат), щелочтуу металлдардын гидроксидинин суудагы эритмеси менен реакцияга кирип, феноляттарды пайда кылат. Бирок, фенолдор начар кислоталык касиетке ээ болгондуктан щелочтуу металлдардын бикарбонатынан көмүртектин кош оксидин сүрүп чыгара албайт, тескерисинче көмүр кислотасы феноляттардын эритмесинен фенолду бөлүп чыгарат:



Фенол сууда начар эрисе, анын туздары (феноляттары) сууда жакшы эрип, органикалык эриткичтерде эрибейт. Фенолдордун жана алардын туздарынын мындай касиеттери аларга анализ жа-

соодо жана аларды башка аралашмалардан бөлүп алууда колдонулат.

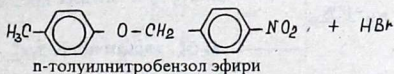
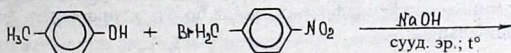
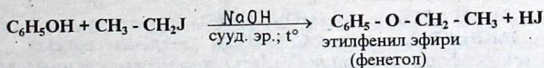
Спирттерге салыштырганда фенолдордун күчтүү кислоталарга тиешелүүлүгү — фенолят-аниондордун заряды спирттердин алкоголят-аниондорунун заряды сыяктуу бир атомдо топтолбостон бүт фенолятка төмөндөгүдөй делокализацияланышы менен түшүндүрүлөт:

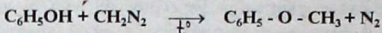
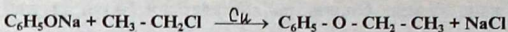


Темирдин (III) феноляттары комплекс мүнөздө болуп, фенол менен темирдин (III) хлоридинин эритмеси ачык кызгылт көк, крезолдордуку көгүш түстө болот, б.а. үч валенттүү темирдин иону фенолдорго сапаттык реагент болуп эсептелет.

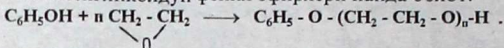
Фенолдун гидроксид тобуна мындан башка (феноляттарды же туздарды пайда кылуусунан башка) төмөндөгүдөй реакциялар мүнөздүү:

а) Фенолдорго щелочтордун катышуусунда галогеналкилдерди, алкилсульфаттарды, сульфокислоталардын эфирлерин таасир кылуудан фенолдордун гидроксид тобунун суутек атому углеводороддордун радикалдары менен орун алмашып, жөнөкөй эфирлер пайда болот. Ушундай эле продуктулар феноляттар менен галогеналкилдерден, айрыкча порошок түрүндөгү жездин катышуусунда оңой алынат (А.Вильямсон). Жөнөкөй эфирлерди, фенолдорду диазометан менен алкилдөөдөн да алууга болот:



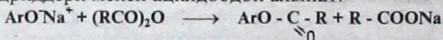


б) Фенолдордун этилендин оксиди менен конденсацияланышынан полиэтиленгликолдун фенил эфирлери пайда болот:

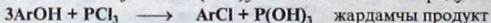
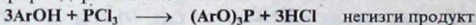


Мындай эфирлер жуугуч заттарга тиешелүү. Маселен октилфенолдун полиэтилен эфирлери ОП-7, ОП-10 деген аттар менен белгилүү болуп ($C_8H_{17} - C_6H_4 - O - CH_2 - CH_2 - (O - CH_2 - CH_2)_{n-2}OH$), өнөр жайларда кездемелерди тазалоодо колдонулат (маркалардагы П-тамгасы бирикмелердеги этиленгликолдун санын көрсөтөт. Маселен ОП-7 де $n=7$, ОП-10 до $n=10$).

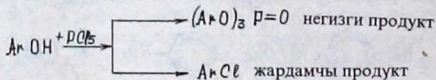
в) Фенолдор спирттерден айырмаланып, күкүрт кислотасынын катышуусунда карбон кислоталары менен ацилдөө реакциясына өтө эле жай кирип, практика жүзүндө татаал эфирлер алынбайт. Ошондуктан фенолдордун татаал эфирлери фенолдорду же андан да оңойураак феноляттарды кислоталардын ангидриддери же галогенгидриддери менен ацилдөөдөн алынат:



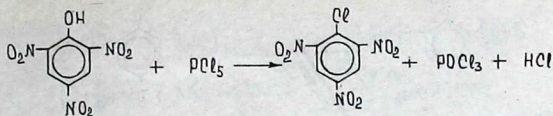
г) Фенолдордун гидроксид тобу галогендер менен өтө кыйынчылыкта орун алмашат. Фосфордун хлоридин (III) фенолдорго таасир кылганда негизинен фосфордуу кислотанын эфирлери, аз санда хлорарендер алынат:



Ал эми фосфордун хлориди (V) фенолдор менен реакцияга киргенде негизинен трифенилфосфат пайда болуп, хлорарендер өтө эле аз санда алынат:

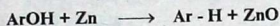


Эгерде фенолдордун гидроксид тобунун о- жана п-абалдарында электрондук булуттарды өзүн көздөй тарткан атомдордун топтору болсо (маселен нитро топтор), гидроксид тобу галогендер менен оңой орун алмашат:

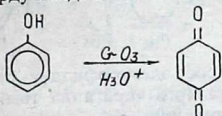


пикрин кислотасы

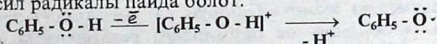
д) Цинктин чаңын кошуп, фенолдорду буулантып айдоодо арендер алынат:



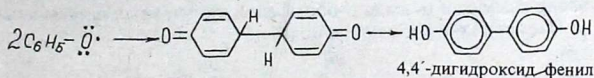
е) Фенолдор хром кислотасы менен кычкылдануу реакциясына кирип, хинондорду пайда кылат. Маселен фенолдон п-бензохинон алынат:



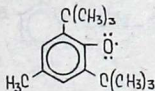
Айрым учурларда фенолдордун кычкылданышынан эркин түрдө феноксил радикалы пайда болот:



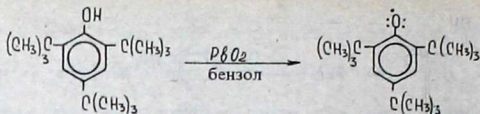
Бул радикал андан ары димерлөө реакциясына кирип, дигидроксид-дифенилге айланып кетет:



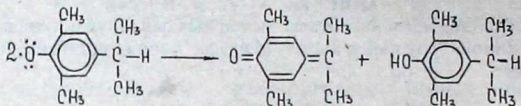
Эгерде эркин радикалдардын о-жана п-абалдарында көлөмдүү алкил топтору болсо, ал топтор радикалдардын димерленишине тоскоолдук кылып, феноксил радикалдары эркин түрдө бөлүнүп алынат. Маселен кристалл түрүндөгү 4-метил-2, 6-ди-үчүн.-бутил-фенолдун эркин радикалы (ионол) бөлүнүп алынган:



Ал эми 2,4,6-три-үчүн.-бутилфенолду бензолдун эритмесинде коргошундун кош оксиди менен кычкылдандыруудан эритмеде көк түстөгү туруктуу 2,4,6-три-үчүн.-бутилфеноксил радикалы пайда болот:

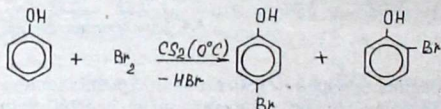


Эгерде жогорудагыдай эркин радикалдардын ядросундагы алкил топторунун көлөмдөрү анчейин чоң болбосо, алардын бир бөлүгү кычкылданып, экинчи бөлүгү калыбына келет:

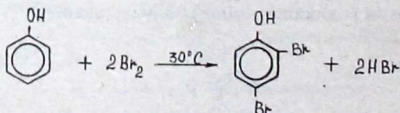


Фенолдордун бензол ядросу электрофилдүү реагенттер менен бензолго, толуолго, кислоталарга караганда төмөндөгүдөй орун алмашуу реакцияларына оңой кирет:

а) Фенолдордун ядросундагы электрофилдик орун алмашуу реакцияларынын эн жөнөкөйү болуп, катализаторсуз эле жүргөн галогендөө (хлорирлөө же бромирлөө) реакциялары эсептелет. Реакциянын шартына жараша моно-, ди-, три- жана полигалогендүү фенолдорду алууга болот. Маселен төмөнкү температурада, фенолдорго уюлсуз же аз уюлдуу эриткичтердин чөйрөсүндө бромду таасир кылуудан о- жана п-бромфенолдордун аралашмасы алынат. п-Изомери көбүрөөк пайда болот:

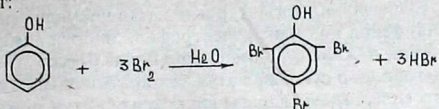


Реакцияны 30°C да жүргүзгөндө 80% чыгыш менен о-, п-дибромбензол алынат:

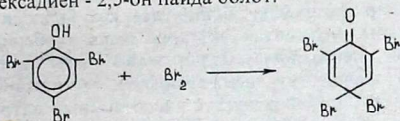


Фенолдорго уюлдуу эриткичтердин чөйрөсүндө галогендерди (хлорду же бромду) таасир кылганда ядронун о- жана п-көмүртек атомдорундагы бардык суутектер галогендер менен орун алмашат. Маселен фенолго бром суусун таасир кылуудан 2,4,6-трибромфе-

НОЛ алынат:



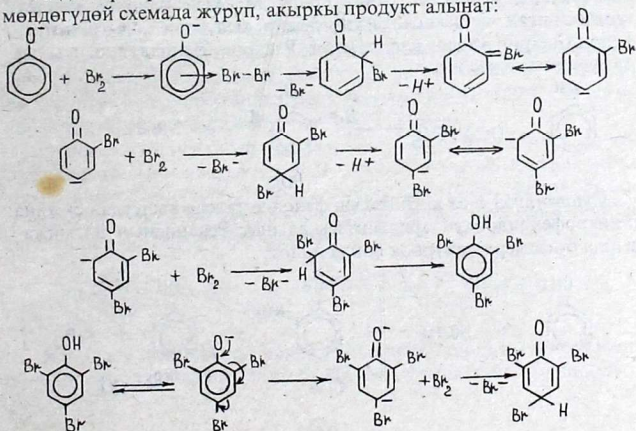
Эгерде реакциянын чөйрөсүндө бром суусу ашыгы менен болсо, реакция андан ары жүрүп, сууда эрибеген 2,4,4,6-тетрабромциклогексадиен - 2,5-он пайда болот:



Реакциянын мындай жүрүшүнөн уюлдуу эриткичтердин чөйрөсүндө фенолдун молекуласы протонго жана фенолят-ионго диссоциацияланат:



Андан ары фенолят-ион менен бромдун ортосунда реакция төмөндөгүдөй схемада жүрүп, акыркы продукт алынат:

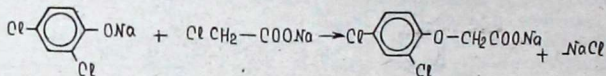


Фенолдорго иодду түздөн-түз таасир кылуудан иодфенолдор алынбайт. Кычкылдандыргычтардын катышуусунда гана (47-бетти карагыла) фенол иод менен электрофилдик орун алмашуу реакциясына кирип, о- жана п-иодфенолдор пайда болот.

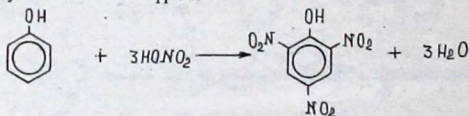
Галогенфенолдор суюк же катуу заттар. Алардын жыты начар болот. Галогендер молекуладагы гидроксид топтун о- жана п-абаларында болсо, галогенфенолдордун кислоталык касиеттери жогорулап, алар туздарды таза фенолдордон оной пайда кылат.

Галогенфенолдор негизинен көп атомдуу фенолдорду алууда аралык продуктулар катарында колдонулса, кээ бирлери жана алардын туундулары антисептик заттарга жана гербециддерге тиешелүү. Маселен пентахлорфенолдун майлардагы эритмеси, трибромфенолдун висмут тузу, пентахлорфенолдун натрий тузу антисептиктер, 2,4-дихлорфеноксиуксус кислотасынын натрий тузу 2,4-ДУ деген ат менен гербецид катарында практикада кенири колдонулат.

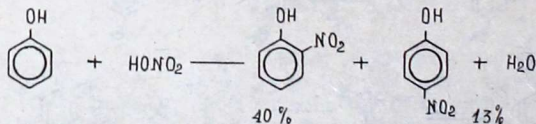
2,4-ДУ натрийдин 2,4-дихлорфеноляты менен хлоруксус кислотасынын натрий тузунан алынат:



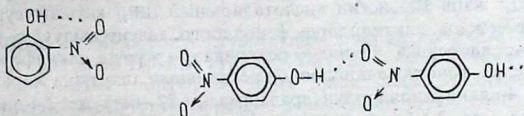
б) Фенолдорду концентрацияланган жана суюлтулган азот кислоталары менен нитрлөөгө болот. Маселен фенолго концентрацияланган азот кислотасын таасир кылуудан 2,4,6-тринитрофенол (пикрин кислотасы) алынат. Реакция фенолдун кычкылдануусу менен кошо жүрөт:



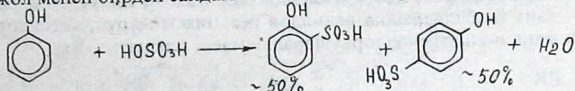
Суюлтулган азот кислотасын фенолго таасир кылуудан о- жана п-нитрофенолдордун аралашмасы алынат. Реакциянын натыйжасында о-изомери көбүрөөк пайда болот:



Бул изомерлерди бири-биринен бөлүп алуу анчейин кыйын эмес, о-изомери суунун буусу менен кошо бууланып учуп чыгат, анткени о-нитрофенол бир эле молекуланын ичинде, калган нитрофенолдор (маселен, п-нитрофенол) молекулалардын арасында суутектик байланыштарды пайда кылат:

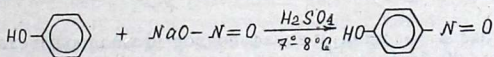


в) Фенолдор концентрацияланган күкүрт кислотасы менен сульфирлөө реакциясына оңой кирип, о- жана п-фенолсульфокислоталарынын аралашмасын пайда кылат. Алынган о- жана п-изомерлеринин саны реакциянын температурасына көз каранды. Маселен реакцияны кадимки температурада (20°C да) жүргүзгөндө, болжол менен бирдей сандагы о- жана п-изомерлери алынат:



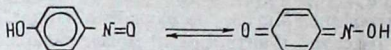
Реакцияны 100°C да жүргүзүүдө негизинен (~90%) п-изомери жана бир аз санда (~10%) о-изомери алынат. Реакциянын мындай жүрүш себеби — төмөнкү температурада (20°C да) о- жана п-изомеринин пайда болуу ылдамдыктары болжол менен бирдей. Реакцияны 100°C да жүргүзгөндө кайталанма реакциянын ылдамдыгы жогору болот. Фенолсульфокислоталардын о-изомеринен п-изомери туруктуу болгондуктан жогорку температурада (100°C да) негизинен туруктуу изомери көбүрөөк пайда болот.

г) Фенол азоттуу кислотанын суудагы эритмеси же 7-8°C да күкүрт кислотасынын катышуусунда натрийдин нитрити менен реакцияга кирип, п-нитрозофенолду пайда кылат, б.а. фенол начар электрофил болгон нитрозо-ион (NO) менен реакцияга кирген бирден-бир реагент болуп эсептелет:



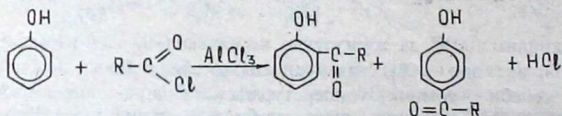
Ядродугу нитрозо топ нитро топко чейин оңой кычкылданып, п-нитрофенолду пайда кылат. п-Нитрозофенол п-бензохинондун

монооксиди менен таутомерияда болот:

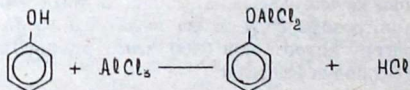


д) Катализатор катарында протондуу кислоталардын (H_2SO_4 , HF , H_3PO_4) жана Льюистин кислоталарынын (BF_3) катышуусунда алкендерди жана алканолдорду фенолдорго таасир кылуудан молекуланын ядросунда алкилдөө реакциялары жүрүп, алкилфенолдор [маселен фенолду алкилдөөдөн реакциянын шартына жараша 2- жана 4-алкилфенолдордун аралашмасы (87 -бет) же 2,4-диалкилфенол, же 2,4,6-триалкилфенол] пайда болот. Реакциянын механизми бензолду алкилдөөгө окшош (44 -беттен карагыла), бирок бензолго салыштырганда фенолдун молекуласында реакция бир кыйла ылдам жүрөт.

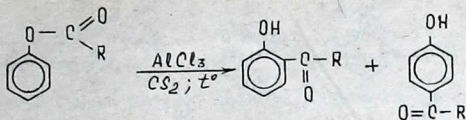
е) Фенолдорго Льюистин кислоталарынын (маселен Фриделдин-Крафтстын катализаторунун) катышуусунда кислоталардын ангидриддерин же хлорангидриддерин таасир кылуудан ядронун о- жана п-абалдарында алкилдөө реакциясы жүрүп, кетондордун (о- жана п-ацилфенолдордун) аралашмасы алынат:



Бирок бул метод о- жана п-ацилфенолдорду алууда практика жүзүндө колдонулбайт, анткени фенол менен алюминийдин хлоридинин ортосунда төмөндөгүдөй реакция жүрүп, негизинен алюминийдин феноляты пайда болуп, ацилфенолдордун чыгышы анчейин көп болбойт:

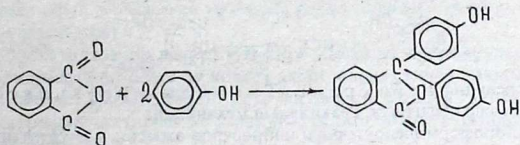


Практикада о- жана п-ацилфенолдор фенолдордун татаал эфирлерин (90 -беттен карагыла) уюлсуз эриткичтердин чөйрөсүндө алюминийдин хлориди менен ысытуудан алынат (Фристин кайра топтоштуруусу):

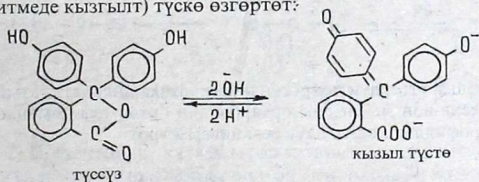


Фристин кайра топтоштуруусунда ацил катион ($R^{\oplus}CO$) молекуладан адегенде эркин түрүндө бөлүнүп чыгып, андан ары ядродогу $-OH$ топтун o - жана p -абалында кадимки эле Фриделдин-Крафтстын ацилдөө реакциясы жүрүшү мүмкүн (46 - беттен карагыла).

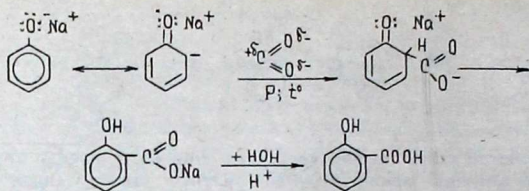
Фриделдин-Крафтстын реакциясы боюнча ацилдөө реакцияларынын бири-фенолго фтал ангидридин (фтал ангидриди жөнүндө эки негиздүү арен кислоталарынын туундуларын карагыла) таасир кылуу эсептелет. Реакциянын натыйжасында химияда индикатор катарында колдонулуучу фенолфталеин алынат:



Фенолфталеин сууда эрибеген, спиртте жакшы эрүүчү түссүз кристалл. Ал щелочтордун чөйрөсүндө өңүн кызыл (суюлтулган эритмеде кызгылт) түскө өзгөртөт:

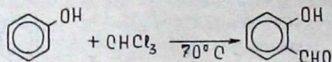


ж) Фенолдун тузуна (фенолятка) басымдын астында (4-7 атм.), жогорку температурада (120-125°C) көмүртектин кош оксидин таасир кылуудан ядродогу o - көмүртектин атомундагы суутектин атому карбоксил ($-COOH$) тобу менен орун алмашып, o -оксибензой кислотасынын тузу, аны кислотанын чөйрөсүндө гидролиздөөдөн салицил кислотасы (o -оксибензой кислотасы) алынат (Кольбенин реакциясы). Реакция күчтүү нуклеофилдик касиетке ээ болгон феноксид-иод менен начар электрофил CO_2 ортосунда төмөндөгүдөй схемада жүрөт:



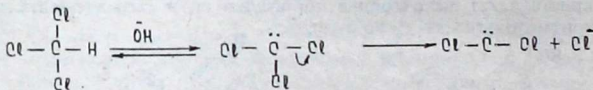
Кольбенин реакциясында салицил кислотасы менен катар бир аз санда п-оксибензой кислотасы да пайда болот. Аларды бири-биринен бөлүп алуу анчейин кыйын эмес, анткени салицил кислотасы суунун буусу менен оңой бууланып учуп чыгат.

3) К. Реймер менен Ф. Тиман фенолго хлороформду таасир кылудан (щелочтордун суудагы эритмесинин катышуусунда) салицил альдегидин (о-оксибензой альдегидин) синтездешкен:

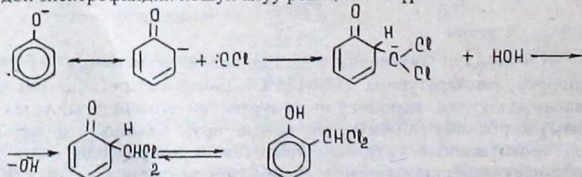


Бул реакция Реймердин-Тимандын реакциясы деген ат менен белгилүү. Реакциянын механизми:

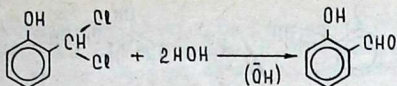
1) Хлороформ щелочтордун чөйрөсүндө ажырап, көмүртектин атомунда алты электрону бар дихлоркарбенди пайда кылат:



2) Фенол щелочтордун чөйрөсүндө фенолятка айланат, натыйжада феноксид-ион менен дихлоркарбендин ортосунда төмөндөгүдөй электрофилдик кошуп алуу реакциясы жүрөт:

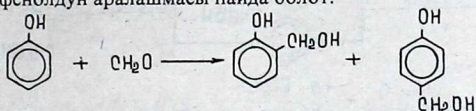


3) Пайда болгон о-оксибензилден щелочтун чөйрөсүндө гидролиз реакциясына кирип, акыркы продукт алынат:



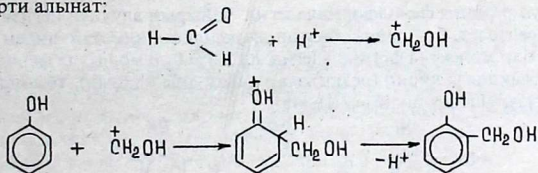
Чындыгында, жогорку процесстер башынан аягына чейин үзгүлтүксүз эле жүрөт.

и) Катализатор катарында кислоталарды жана щелочторду колдонууда фенол менен формальдегиддин ортосунда фенолдун -ОН тобунун орто- жана пара-абалдарында оксиметилдөө реакциясы жүрүп, 2-оксиметилфенол (салицил спирти) менен 4-оксиметилфенолдун аралашмасы пайда болот:

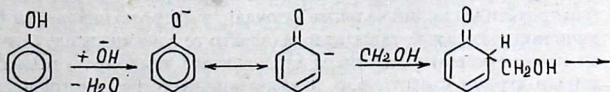


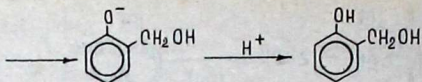
Реакциянын механизми төмөндөгүдөй (маселен салицил спиртин алынышы):

1) Катализатор катарында кислоталарды колдонууда адегенде формальдегид протонду кошуп алып, оксиметилен катионду (CH_2^+OH) пайда кылып, андан ары катион фенолдун молекуласына электрофил катарында кошулуп, реакциянын аягында салицил спирти алынат:

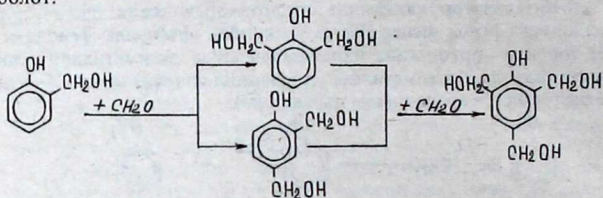


2) Щелочторду катализатор катарында колдонууда фенолдон адегенде күчтүү нуклеофил болгон фенооксид-ион пайда болуп, ал ионго формальдегиддин молекуласы электрофил катарында кошулуп, реакциянын акырында салицил спирти алынат:

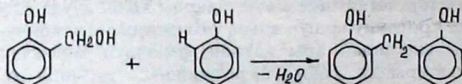




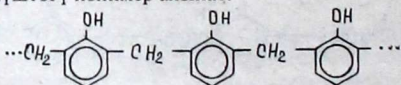
Эгерде реакциянын чөйрөсүндө формальдегид көбүрөөк болсо, төмөндөгүдөй схемада ди- жана триоксиметилфенолдор да пайда болот:



Реакциянын биринчи баскычында пайда болгон оксиметилфенолдон фенол менен конденсация реакциясына киришинен диоксифенилметан алынат:



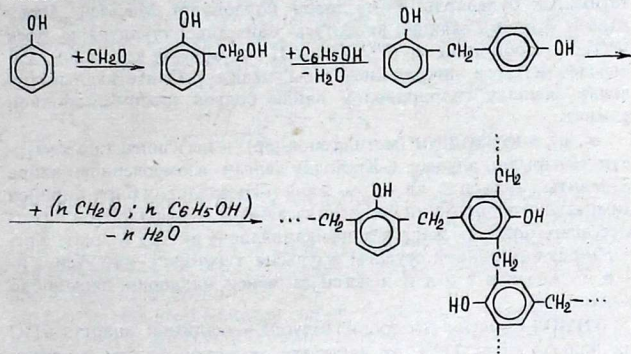
Бул реакция фенолформальдегид чайырын алуунун негизи болуп эсептелет, б.а. пайда болгон диоксифенилметан андан ары дагы бир молекула формальдегид, ал дагы бир молекула фенол менен реакцияга кирип (реакциялар андан ары уланып), төмөндөгүдөй түзүлүштөгү полимер алынат:



Мындай түз сызыктуу полимер резол деп аталып, аны ысытканда балкып эрип, кайра муздаткандан кийин экинчи жолу балкып эрибеген тармакташкан тор сыяктуу полимерди пайда кылат. Резолдун бул касиети практикада колдонулат, б.а. аны балкытып эриткенден кийин калыпка куюудан электротехникада, үй тиричиликтеринде ж.б. тармактарда (электр тогун жана жылуулукту эң начар өткөрүүчү полимер болгондуктан) колдонулуучу (маселен ар түрдүү изоляторлор, телефон аппараттары, кастрюлдардын сабы ж.б. лар) буюмдар жасалат.

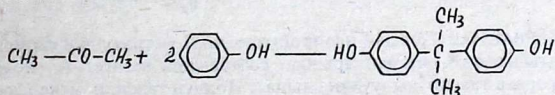
Тармакташкан тор сыяктуу фенолформальдегид чайыры резит же бакелит деген ат менен белгилүү. Резит эл чарбасында колдонулуп келе жаткан эң эски пластмассалардын бири.

Резиттин алынышын схема түрүндө төмөндөгүдөй элестетүүгө болот:



к) Катализатордун катышуусунда фенолду 150°C да гидрилөөдөн циклогексанол алынат (30 -бетти карагыла).

л) Кислотанын чөйрөсүндө фенол майлар катарындагы кетондор менен (маселен ацетон менен) реакцияга кирип, ди-п-оксибензилалкандарды (ацетон менен 4,4-дигидроксидифенилпропанды) пайда кылат:



Бул бирикменин гидроксид топторунун эки негиздүү арен кислоталарынын галогенангидриддери (маселен терефтал кислотасынын) менен этерификация реакциясына киришинен жогорку температурага чыдамдуу пластмассалар алынат.

Бир атомдуу фенолдордун практикада эң негиздүүлөрү төмөнкүлөр.

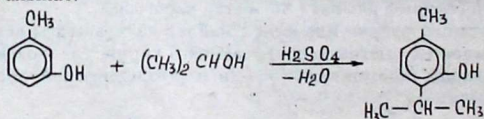
ФЕНОЛ (оксibenзол) — кадимки шартта мүнөздүү жыты бар,

спиртте жана эфирде жакшы эрүүчү, ийне сыяктуу кристалл түрүндөгү зат. Суу менен 16°C да балкып эрүүчү гидратты пайда кылат. Фенолдун 5% түү суудагы эритмеси карбол кислотасы деген ат менен медицинада дезинфикациялоочу зат катарында колдонулат.

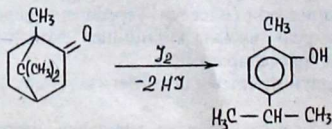
Фенол негизинен пластмассаларды (фенолформальдегид чайырын) алууда жана да дары-дармек, боёк, жарылгыч заттарды, синтетикалык булаларды синтездөөдө колдонулат. Маселен дары-дармек заттарга салицил кислотасы жана анын туундулары, боёк заттарга азобирикмелер (VI жана VIII бөлүмдөрдү карагыла), жарылгыч заттарга пикрин кислотасы тиешелүү. Синтетикалык булалар фенолду гидрирлөөдөн пайда болгон циклогексанолдон алынат.

о-, м-, п-КРЕЗОЛДОР (метилфенолдор) — негизинен таш көмүрдүн чайырынан алынат. о-Крезолду калган изомерлеринен кайра буулантып айдоодон, ал эми м- жана п-крезолдорду бири-биринен химиялык жолдор менен бөлүп алууга болот. Крезолдордон пластмассалар, боёктор жана дезинфикациялоочу заттар алынат. Крезолдордун самындуу суудагы эмульсия түрүндөгү эритмеси л и з о л ж е к р е о л и н деген ат менен малдарды дарылоодо колдонулат.

ТИМОЛ (3-окси-4-изопропилтолуол) — кадимки шартта 51°C да балкып эрип, 232°C да кайноочу кристалл. Ал көп сандаган эфир майларынын составында кезигет жана м-крезолду күкүрт кислотасынын катышуусунда изопропил спирти менен алкилдөөдөн алынат:

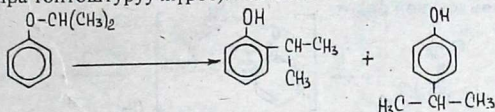


КАРВАКРОЛ (2-окси-4-изопропилтолуол) — тимолдун изомери; жаратылышта эфир майларынын составында кезигет. Ал иодду камфорага таасир кылуудан алынат. Иоддун таасири менен камфоранын молекуласында дегидрирлөө реакциясы жүрөт:



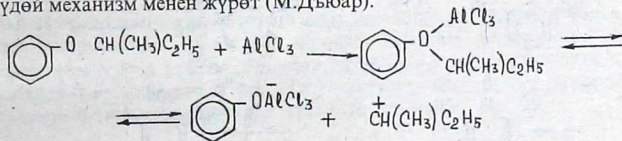
ФЕНОЛДОРДУН ЖӨНӨКӨЙ ЭФИРЛЕРИ. Фенолдордун жөнөкөй алкил эфирлеринин алынышы жогоруда 89 -бетте келтирилген. Алардын арен ядролору ар түрдүү электрофилдик реагенттер менен арендерден оңой, бирок эркин турган фенолдордон кыйынчылыкта орун алмашуу реакцияларына (маселен галогендөө, нитрлөө, ацилдөө ж.б.) кирет.

Алкилфенил эфирлерине күкүрт кислотасын, алюминийдин хлоридин же бордун фторидин таасир кылууда, алкил радикалдары ядронун о- жана п-абалдарына жылышат (молекуланын ичинде кайра топтоштуруу жүрөт). Маселен:

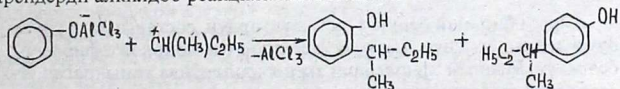


Мындай реакция үчүнчүлүк спирттердин эфирлеринде өтө эле оңой (катализаторсуз 200-250°C га чейин ысытууда), биринчилик спирттердин эфирлеринде кыйынчылыкта жүрөт. Бирок бензил спиртинин (C₆H₅-CH₂-OH) эфирлеринде бензил радикалы (C₆H₅-CH₂-) ядрога тез эле жылышат.

Бул реакциялар (маселен экинч. бутилфенил эфиринде кайра топтоштуруу) молекулалар менен иондордун ортосунда төмөндөгүдөй механизм менен жүрөт (М.Дьюар):



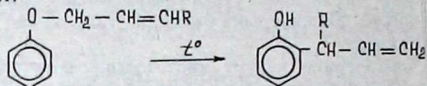
Мындан аркы реакциянын механизми Фриделдин-Крафтстын арендерди алкилдөө реакциясынын механизмине окшош:



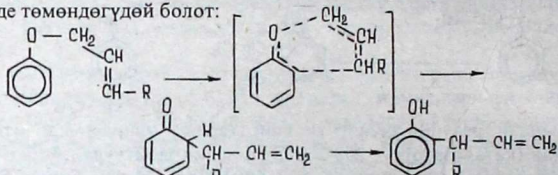
Фенилаллил эфири 200°C да катализаторсуз эле кайра топтоштуруу реакциясына кирип, 2-аллилфенолду пайда кылат (Л.Клайзендин кайра топтоштуруусу):



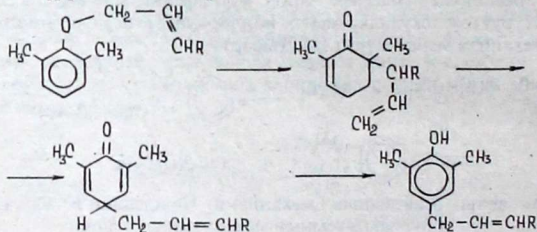
Клайзендин кайра топтоштуруусу башка аллил эфирлеринде да жүрүп, аллил топтору ядронун о-абалына, эгерде о-абалында суутектен башка атом же атомдордун топтору болсо, п-абалына жылышат:



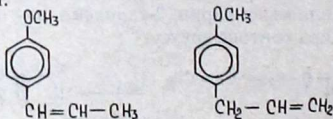
Клайзендин кайра топтоштуруу реакциясынын механизми, циклдүү өтмө абалды пайда кылуу менен бир эле молекуланын ичинде төмөндөгүдөй болот:



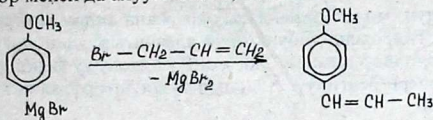
Аллил эфиринин ядросундагы о-абалы бош эмес болгондо ядронун п-абалына кайра топтоштуруу реакциясынын механизми схема түрүндө төмөндөгүдөй:



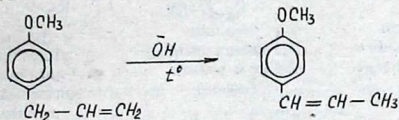
Айрым бир май берүүчү өсүмдүктөрдүн составында суунун буусу менен бөлүнүп чыгуучу фенолдордун жөнөкөй эфирлери белгилүү. Мындай эфирлердин арен ядролорунда каныкпаган углеводороддордун радикалдары болот. Алардын эң негиздүүлөрү анетол менен эстрогол:



Экөө тең анис майынан бөлүнүп алынат. Буларды синтетикалык жолдор менен да алууга болот, маселен:



Эстроголду щелочтордун чөйрөсүндө ысытканда ал анетолго изомерленет:

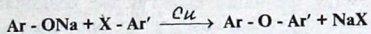


Анетол менен эстроголду жыттары өтө жакшы болгондуктан алар парфюмерия өнөр жайларында колдонулат.

Фенолду алкилфенил эфирлеринен башка да жөнөкөй арил эфирлери белгилүү. Аларга маселен дифенил эфири ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-O-C}_6\text{H}_5$),

фенил-п-толуол эфири ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-O-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$) ж.б.лар тиешелүү. Мын-

дай эфирлер негизинен синтетикалык жолдор менен феноляттарга галогенарилдерди (алардын ичинен көбүнчө иодарилдерди) таасир кылуудан алынат. Реакция катаал шарттарда ($200\text{-}300^\circ\text{C}$), катализатор катарында металл түрүндөгү жездин же жездин туздарынын (I) катышуусунда жүрөт (Ф.Ульман):



($\text{X}=\text{Cl, Br, I}$)

Дифенил эфирлери жогорку температурада кайноочу, сууда эрибеген, температурага өтө чыдамдуу, түссүз кристаллдар. Алар үчүн галогендөө, нитрлөө, ацилдөө жана сульфирлөө сыяктуу электрофилдик орун алмашуу реакциялары мүнөздүү.

Диарил эфирлеринин ичинен практикада дифенил эфири колдонулат. Ал 26°C да балкып эрип, 260°C да кайноочу кристалл. Дифенил эфирин 400°C га чейин ысытканда анын молекуласында эч өзгөрүү болбойт. Ошондуктан ал өнөр жайларда дифенил менен аралашкан түрдө жылуулукту алып жүрүүчү зат катарында колдонулат.

ЭКИ ЖАНА КӨП АТОМДУУ ФЕНОЛДОР

Бензолдун молекуласындагы эки жана андан көп суутектин атомдорун гидроксид тобуна орун алмаштыруудан эки жана көп атомдуу фенолдор алынат. Эки жана үч атомдуу фенолдордун үчтөн изомерлери белгилүү. Алардын түзүлүштөрү жана аттары төмөндөгүдөй:



пирокатехин
(1,2-дигидроксiben-
зол же о-диокси-
бензол)



резорцин
(1,3-дигидроксiben-
зол же м-диокси-
бензол)



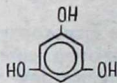
гидрохинон
(1,4-дигидроксiben-
зол же п-диокси-
бензол)



пирогаллол
(1,2,3-тригидрокси-
бензол)



оксигидрохинон
(1,3,4-тригидрокси-
бензол)

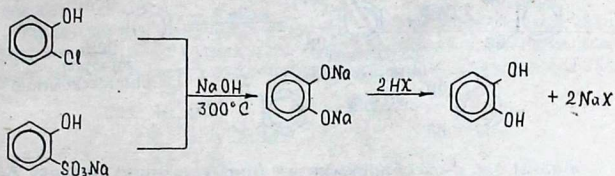
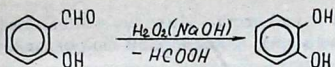


флороглюцин
(1,3,5-тригидрокси-
бензол)

Эки жана көп атомдуу фенолдор бир атомдуу фенолдор алынган методдор менен эле алынат. Алар жаратылышта эркин түрүндө кездешпейт, бирок алардын туундулары өсүмдүктөр дүйнөсүндө кеңири, жаныбарлар дүйнөсүндө азыраак таралган. Мындай фенолдордун бардыгы сууда жана спиртте жакшы, бирок углеводороддордо начар эрүүчү жытсыз кристаллдар. Көп атомдуу фенолдор бир атомдуу фенолдор сыяктуу эле реакцияларга кирет. Алардын реакцияга кирүү жөндөмдүүлүгү бир атомдуу фенолдордон жогору. Көп атомдуу фенолдордун бардыгы щелочтордун чөйрөсүндө кычкылдануу реакцияларына оңой кирет.

Эки жана көп атомдуу фенолдордун практикада негиздүүлөрү төмөнкүлөр:

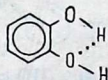
ПИРОКАТЕХИН — көптөгөн өсүмдүктөрдүн составында кезигүүчү эки атомдуу фенол. Ал биринчи жолу жаратылыш чайырларынын ысытуудан алынган. Пирокатехин таш көмүрдүн чайырында да кезигет. Ал синтетикалык жол менен салицил альдегидине суутектин пероксиди менен жегич натрийди таасир кылуудан (Дакиндин реакциясы) же о-хлорфенол менен о-хлорсульфон кислотасын 300°C да жегич натрий менен балкытып эритүүдөн алынат:



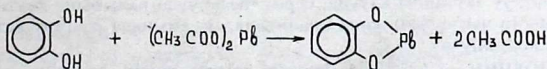
Фенолду кислотанын же оор металдардын туздарынын катышуусунда суутектин пероксиди же перкислоталар (R-COOOH) менен кычкылдандыруудан пирокатехин менен гидрохинондун аралашмасы пайда болот. Бул метод өнөр жай масштабында пирокатехин менен гидрохинонду алууда колдонулат.

Пирокатехин 104°C да балкып эрип, 245°C да кайнайт.

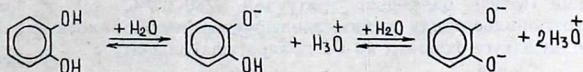
Пирокатехиндин молекуласында гидроксид топтору коңшулаш көмүртектердин атомдорунда жайланышкандыктан алар молекуланын ичиндеги суутектик байланышты пайда кылат:



Пирокатехин начар кислоталык касиеттерге ээ, бирок бир атомдуу фенолдордон күчтүү кислота. Ошондуктан щелочтуу металлдардан тышкары башка металлдар менен да анын туздары белгилүү. Маселен ал коргошундун тузун пайда кылат:



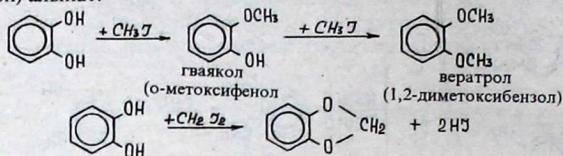
Пирокатехин эки баскычтуу диссоциацияланат:



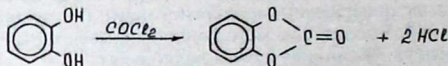
Дианион күчтүү щелочтордун чөйрөсүндө алынат.

Пирокатехин щелочтордун чөйрөсүндө галогеналкилдер менен алкилдөө реакциясына кирип, ачык чынжырлуу жана циклдүү жө-

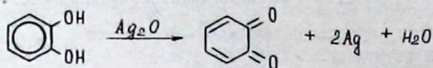
нөкөй эфирлерди пайда кылат. Циклдүү жөнөкөй эфир пирокатехинди диiodметан менен алкилдөөдөн (пирокатехиндин метилен эфири) алынат:



Жалпы эле о-оксибирикмелерге (пирокатехинге) циклдүү бирикмелерди пайда кылуу реакциялары мүнөздүү. Маселен пирокатехиндин фосген менен этерификация реакциясына киришинен циклдүү бирикме болгон пирокатехиндин карбонаты алынат:



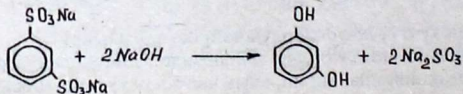
Пирокатехин күчтүү калыбына келтиргич. Ал абсолюттук эфирдин чөйрөсүндө күмүштүн оксиди менен кычкылданып, о-бензохинонду пайда кылат:



Пирокатехинге хлордуу темир (III) сапаттык реагент. Пирокатехин хлордуу темир менен жашыл түстөгү эритмени пайда кылат; ага натрийдин карбонатын же натрийдин ацетатын кошкондо анын өңү кызыл түскө өзгөрөт.

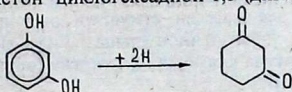
Пирокатехин органикалык синтездерде дары-дармек жана жыпар жыттуу заттарды алууда, сүрөт чыгарууда калыбына келтиргич (өңүнө чыгаргыч) жана аналитикалык химияда реагент катарында колдонулат.

РЕЗОРЦИН — 112°C да балкып эрүүчү түссүз кристалл. Ал м-бензолдисульфон кислотасынын натрий тузун натрийдин жегичи менен балкытып эритүүдөн (280-320°C да) же м-диизопропилбензолду кычкылдандыруудан (изопропилбензолдон фенолду алууга окшош (86-бетти карагыла) алынат:

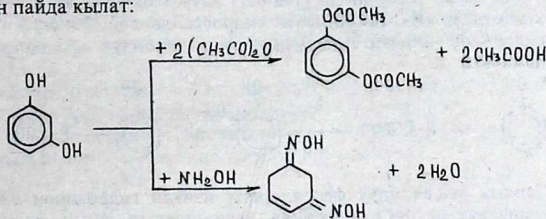


Резорцин — эки негиздүү начар, бирок бир атомдуу фенолдордон күчтүү кислота. Ал FeCl_3 менен кызгылт-көк түстөгү эритмени пайда кылат жана анын өңү начар щелочтордун чөйрөсүндө (маселен натрийдин ацетатынын эритмесин кошкондо) түссүз абалга өзгөрөт.

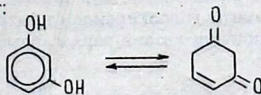
Резорцинге молекуладан жаңыдан бөлүнүп чыккан суутекти таасир кылганда же катализаторлордун жардамы менен гидрирленгенде андан дикетон циклогексадион-1,3 (дигидрорезорцин) алынат:



Резорцин уксус ангидриди менен реакцияга кирип, анын диацетатын, гидроксидамин менен циклогексен-4-дион-1,3түн диоксимин пайда кылат:



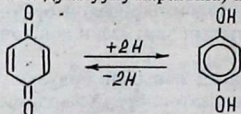
Демек, резорцидин молекуласы кадимки шартта кето-енолдук таутомериядан турат:



Башка эки атомдуу фенолдорго салыштырганда резорцин кычкылданууга туруктуу болот, бирок электрофилдик орун алмашуу реакцияларына (галогендөө, алкилдөө, ацилдөө, нитрлөө, азоайкалыштыруу ж.б.лар) оңой кирет. Электрофилдик орун алмаштыруудан алынган резорцидин бирикмелери практикада боёк заттар, антисептиктер, антиоксиданттар жана жарылгыч заттар катарында колдонулат.

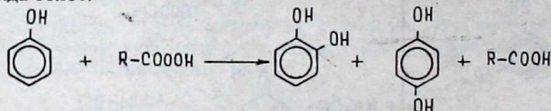
ГИДРОХИНОН — $169-171^\circ\text{C}$ да балкып эрип, андан ары ысытканда суюктукту пайда кылбай буу абалына өтүүчү кристалл. Ал п-бензохинонду (IX бөлүмдү карагыла) калыбына келтирүүдөн же

п-диизопропилбензолду кычкылдандыруудан (86-беттеги изопропилбензолдон фенолду алууну карагыла) алынат:

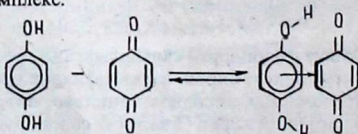


Бул реакция кайталанма, б.а. начар кычкылдандыргычтарды таасир кылганда эле (маселен күмүштүн оксидинин аммиактагы эритмесин) кайра п-бензохинон алынат. Гидрохинондун бул касиети сүрөт чыгарууда калыбына келтиргич (өңүнө чыгаргыч) катарында колдонулат.

Булардан башка гидрохинонду төмөндөгүдөй жолдор менен алууга болот: п-хлорфенолду жана п-сульфон кислотасын жегич натрий менен балкытып эритүүдөн [реакциялары пирокатехин (107-бет) менен резорцинди (108-бет) алууга окшош] же фенолду перкислоталар (R-COOH) менен гидроксилдөөдөн. Фенолду гидроксилдөөдөн пирокатехин менен гидрохинондун аралашмасы пайда болот:



Бардык эки атомдуу фенолдордун ичинен гидрохинон оңой кычкылданат; ал FeCl₃ менен да кычкылданып, анын суудагы эритмеси кочкул кара-кызгылт көк түстөгү жылтырак кристаллдардын чөкмөсүн пайда кылат. Бул кристаллдар электрондонордук касиетке ээ болгон гидрохинондон электронакцептордук касиетке ээ болгон хинонду көздөй заряддардын жылышынан пайда болгон комплекс:

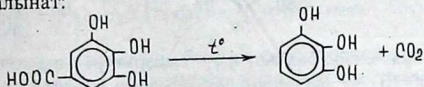


Гидрохинон сүрөт чыгарууда калыбына келтиргичтен башка антиоксидант, полимерлөө реакциясына ингибитор жана боёк заттарды синтездөөдө баштапкы продукт катарында, анын диметил эфиринин амин туундулары жогорку температурага туруктуу болгон синтетикалык чайырларды алууда колдонулат.

ПИРОГАЛЛОЛ — 133-134°C да балкып эрип, андан ары ысыт-

канда суюктукту пайда кылбай буу абалына өтүүчү түссүз кристалл.

Пирогаллол танин өсүмдүгүнөн алынган галл кислотасын ысытуудан алынат:

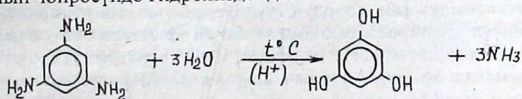


Ушул метод менен пирогаллол биринчи жолу 1786-жылы Шее-ле К. тарабынан алынган. Пирогаллол бардык көп атомдуу фенолдордун ичинен эң оңой кычкылданат. Анын щелочтогу эритмеси тез жана толугу менен газдардын составындагы молекула түрүндөгү кычкылтекте сиңирип алат. Ошондуктан пирогаллол газдардын составындагы кычкылтекке сандык анализ жүргүзүү үчүн колдонулат.

Пирогаллолго темирдин хлоридин (III) таасир кылганда анын өңү кызыл түскө өзгөрөт. Пирогаллол айрым бир боёк заттарды алуудагы баштапкы продукт.

ФЛОРОГЛЮЦИН — 218°C да балкып эрип, андан ары ысытканда суюктукка өтпөй бууга айланып кетүүчү кристалл.

Флороглюцин негизинен симметр. триаминбензолду туз кислотасынын чөйрөсүндө гидролиздөөдөн алынат:

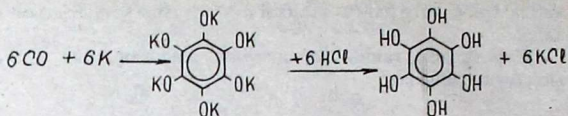


Мындай реакция моноаминбензол менен жүрбөйт, бирок диаминбензол жана триаминбензол менен оңой жүрөт (маселен. о-диаминбензолдон пирокатехин алынат).

Флороглюциндин туундулары өсүмдүктөр дүйнөсүндө кеңири тараган. Флороглюциндин касиеттери резорциндин касиеттерине окшош.

Молекулада төрт, беш жана алты гидроксид топтору бар фенолдор да белгилүү, бирок гексаоксисбензолдон $[\text{C}_6(\text{OH})_6]$ башкаларынын практикада мааниси жок.

Ысытылган металл түрүндөгү калий аркылуу көмүртектин оксидин (II) өткөрүүдөн ал полимерлөө реакциясына кирип, гексаоксисбензолдун калий тузу, ага HCl таасир кылуудан гексаоксисбензол алынат:



Гексаоксибензол балкып эрүү температурасына жетпей ажырап кетет ($\sim 200^\circ\text{C}$). Ал щелочтордун эритмесинде оңой кычкылданат. Катализаторлордун катышуусунда гидрирлөөдөн андан көп атомдуу циклдүү спирт 1,2,3,4,5,6-гексаоксициклогексан (и н о з и т) алынат:

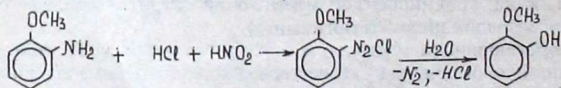


Инозиттин 8 ар түрдүү цис-транс-изомерлери белгилүү. Алардын ичинен мезо-инозит:



жаратылышта кезигүүчү биологиялык маанилүү продуктулардын бири. Ал 225°C да балкып эрийт. мезо-Инозит-жаныбарлар менен адамдардын организмдеринин булчуңдарында жана көптөгөн өсүмдүктөрдүн составында кезигет.

Көп атомдуу фенолдордун туундуларынын ичинен практикада маанилүүлөрү пирокатехиндин жөнөкөй эфирлери болгон гваякол (пирокатехиндин монометил эфири) менен вератрол (пирокатехиндин диметил эфири). Алардын алынышы 108-бетте келтирилген. Мындан тышкары гваякол о-анизинден төмөндөгүдөй схема боюнча алынат (бул схеманы толугураак VIII бөлүмдөн карагыла).



Гваякол — $98,4^\circ\text{C}$ да балкып эрип, 205°C да кайноочу түссүз кристалл. Ал практикада дары-дармек жана жыпар жыттуу заттарды синтездөөдө колдонулат.

Вератрол — $22,5^\circ\text{C}$ да балкып эрип, $206,5^\circ\text{C}$ да кайноочу түссүз кристалл. Андан практикада жыпар жыттуу заттар алынат.

Б. АРИЛАЛКАНОЛДОР

Арилалканолдор ароматикалык спирттер деген ат менен да белгилүү. Алар бензолдун гомологдорунун каптал чынжырларындагы суутектин атомдору гидроксид топтору менен орун алмашкан бирикмелер.

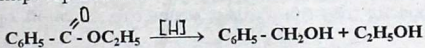
Арилалканолдор касиеттери боюнча фенолдордон өтө айырмаланат. Маселен аларда кислоталык касиет жок. Алардын алыныштары, касиеттери жана аттарынын аталыштары майлар катарындагы спирттердикине окшош болот.

Арилалканолдор эркин жана эфир түрүндө жаратылышта, айрыкча эфир майларынын составында жана өсүмдүктөрдүн чайырларында кеңири тараган.

АЛЫНЫШТАРЫ. Арилалканолдор молекулада гидроксид тобунун жайланышына жараша төмөндөгүдөй синтетикалык жолдор менен алынат:

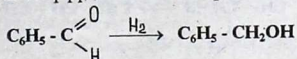
а) Гидроксид тобу ядро менен түздөн-түз байланышкан көмүртектин атомдорунда турган спирттер (α -спирттер) аларга туура келген галогендүү арендерди гидролиздөөдөн алынат. Маселен хлордуу бензилден бензил спиртинин алынышы жана анын механизми 76 -бетте келтирилген. Гидролиз реакциясы толугу менен жүрүш үчүн галогендүү бирикмелерди соданын эритмесинде ысытуу зарыл.

б) Арен кислоталарынын татаал эфирлерин молекуладан жаныдан бөлүнүп чыккан суутек менен (C_2H_5OH+Na) калыбына келтирүүдөн α -спирттер алынат:

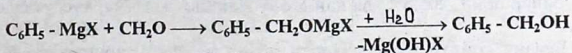


в) Бензил спирти Канниццаронун реакциясы боюнча кумурска альдегиди менен бензой альдегидинен алынат (реакциясын 161 -беттен карагыла).

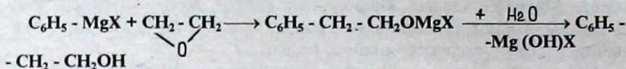
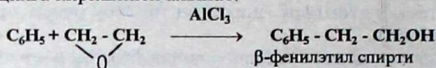
г) Майлар катарындагы спирттерди алгандай эле бензой альдегидин калыбына келтирүүдө бензил спирти пайда болот:



д) Гриньярдын реактивдерине (арилмагнийгалогенидге) формальдегидди таасир кылуудан α -арилалканолдор алынат:

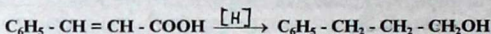
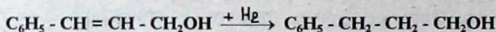


е) β -Арилалканолдор арендерге алюминийдин хлоридинин катышуусунда этилендин оксидин таасир кылуудан же Гриньярдын реактивдеринин (арилмагнийгалогениддердин) этилендин оксиди менен реакцияга киришинен алынат:



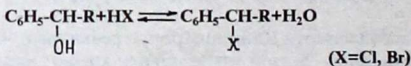
Биринчи реакцияда β -фенилэтил спирти менен катар жардамчы продукт катарында этиленгликолдун фенил эфири ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$) да пайда болот.

ж) Гидроксид тобу ядронун γ -абалында турган арилалканолдор каныкпаган арилалканолдорду гидрирлөөдөн же каныкпаган арен кислоталарын калыбына келтирүүдөн алынат:

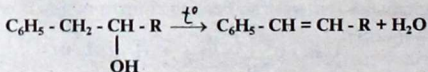


ХИМИЯЛЫК КАСИЕТТЕРИ. Жогоруда айтылгандай арилалканолдордун химиялык касиеттери майлар катарындагы спирттердикине окшош. Молекуладагы гидроксид тобунун жайланышына жараша алардын айрым бир гана айырмалары бар. Алар төмөнкүлөр:

а) α -Спирттерге галогендүү суутек кислоталарын таасир кылганда гидроксид тобу галогендер менен өтө эле оңой орун алмашат:



б) β -Спирттерди ысытканда эле алардын молекуласынан суу бөлүнүп чыгып, каныкпаган арендер алынат:



АРИЛАЛКАНОЛДОРДУН КЭЭ БИРЛЕРИ. Бензил спирти — арилалканолдордун эн жөнөкөйү жана практикада маанилүүсү, ал сууда начар эрип, $205,8^\circ\text{C}$ да кайноочу жакшы жыттуу, түссүз суюктук.

Бензил спирти жаратылышта эркин же эфир түрүндө кээ бир

өсүмдүктөрдүн эфир майларынын жана бальзамдарынын составында кезигет. Бензил спиртин синтетикалык жолдор менен алуу, жогоруда α -спирттерди алууда келтирилген.

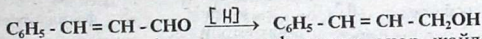
Бензил спирти менен уксус, бензой жана корич кислоталарынан (арен кислоталарын X бөлүмдөн карагыла) алынган татаал эфирлердин жыты айрым бир гүлдөрдүн жытына окшош болгондуктан алар жыпар жыттуу заттар катарында парфюмерия өнөр жайларында колдонулат.

β -ФЕНИЛЭТИЛ СПИРТИ — роза гүлү жыттанган, 221°C да кайноочу түссүз суюктук. Ал роза гүлүнүн эфир майларында көп болот (60%).

β -Фенилэтил спирти негизинен синтетикалык жол менен AlCl_3 түн катышуусунда бензолго этилендин оксидин таасир кылуудан алынат (реакциясы жогоруда келтирилген). Бул спирт практикада парфюмерия өнөр жайларында колдонулат.

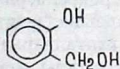
КОРИЧ ЖЕ ФЕНИЛАЛЛИЛ СПИРТИ ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=CH-CH}_2\text{OH}$) — каныкпаган ароматикалык спирттердин эң жөнөкөйү. Ал 33°C да балкып эрүүчү, гиацинт жыттанган кристалл түрүндөгү зат.

Корич спиртинин татаал эфирлери жаратылышта перуан бальзамынын составында кезигет. Синтетикалык жол менен корич альдегидин калыбына келтирүүдөн алынат:



$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=CH-CH}_2\text{OH}$
Корич спиртинин эфирлери парфюмерия өнөр жайларында колдонулат.

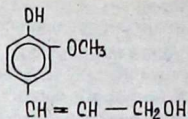
ФЕНОЛСПИРТТЕР. Бир эле молекулада спирттик жана фенолдук топтору бар бирикмелер жаратылышта кеңири тараган. Алардын эң жөнөкөйү 2-оксиметилфенол (салигенин):



Салигенин салицил спиртинин глюкозиди түрүндө талдардын жалбырактарында жана тамырларында көп болот. Аны гидролиздөөдөн таза салигенин алынат.

Салигениндин татаал эфирлери парфюмерия өнөр жайларында колдонулат.

Жыгачтардын негизги бөлүгү болгон лигнинди жаратууда целлюлоза менен катар кониферил спиртинин мааниси чоң. Кониферил спиртинин молекуласында гваякол менен корич спиртинин функционалдык топтору болуп, түзүлүшү төмөндөгүдөй:

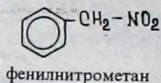
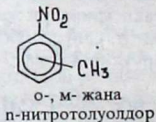
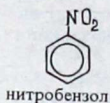


Кониферил спирти ийне жалбырактуу жыгачтардын ширесинде көп болот.

VI БӨЛҮМ

АРОМАТИКАЛЫК НИТРОБИРИКМЕЛЕР ЖЕ НИТРОАРЕНДЕР

Арендердин ядросундагы же капталдарындагы алкил радикалдарынын бир же бир нече суутектин атомдору нитро топтор ($-\text{NO}_2$) менен орун алмашкан бирикмелер нитроарендер деп аталат. Маселен аларга төмөнкү заттар тиешелүү:



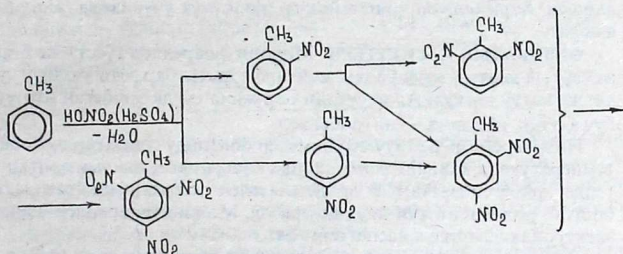
Демек, жогоруда көрсөтүлгөндөй, нитро топтор ядро менен түздөн-түз байланышкан нитроарендердин аттары арендердин аттарынан алынып, алардын алдына “нитро” деген мүчө уланат. Ал эми нитро топтор ядронун капталдарындагы радикалдарда жайланышкан нитроарендердин аттары майлар катарындагы нитробирикмелердин аттарына окшош.

НИТРОАРЕНДЕРДИ АЛУУ ЖАНА АЛАРДЫН КАСИЕТТЕРИ.

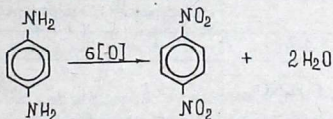
Нитро топ ядро менен түздөн-түз байланышкан нитроарендер арендерге нитрлөөчү аралашманы, нитронийтетрафторборатты, ацетилнитратты жана азоттун оксидин таасир кылуудан алынат. Бул реакциялар жана алардын механизмдери 47 - 48 жана 60 - 62-беттерде келтирилген.

Бензолго салыштырганда анын гомологдору нитрлөө реакция-

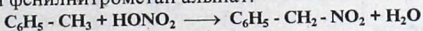
сына (нитрлөөчү аралашманы таасир кылганда) алда канча тез жана жумшак шартта кирет. Алкил радикалдары нитро топторду ядронун о- жана п-абалдарына багыттап, о- жана п-нитроалкиларендердин аралашмасын пайда кылат. Пайда болгон аралашманы нитрлөөдөн 2,4-динитроалкиларен менен 2,6-динитроалкиларен, андан ары аларды нитрлөөдөн симметриялуу тринитроалкиларен (2,4,6-тринитроалкиларен) алынат. Маселен толуолдон симметриялуу тринитротолуолду (тротилди) алуу төмөндөгүдөй схемада жүрөт:



Мындан тышкары алар ариламиндердин амин топторун ар түрдүү кычкылдандыргычтар менен кычкылдандыруудан алынат. Кычкылдандыргычтар катарында пероксибирикмелер [пероксикүкүрт кислотасы (H₂SO₅) жана суутектин пероксиди (H₂O₂)] колдонулат. Маселен түздөн-түз нитрлөөдөн алууга мүмкүн болбогон п-динитробензол п-нитроанилинди кычкылдандыруудан алынат:

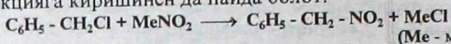


Бензолдун гомологдоруна 100-150°C да суюлтулган азот кислотасын таасир кылуудан нитро топ ядронун капталындагы радикалдын суутек атому менен орун алмашат (М.И. Коновалов). Реакция чектүү углеводороддор менен суюлтулган азот кислотасынын ортосундагы реакцияга окшош, б.а. реакция радикалдык механизм менен жүрөт. Маселен толуолго суюлтулган азот кислотасын таасир кылуудан фенилнитрометан алынат:



(реакциянын механизмин I бөлүк, 62-63-беттеринен карагыла).

Фенилнитрометан хлордуу бензилдин металлдардын нитрити менен реакцияга киришинен да пайда болот:



(Me - металлдар)

Ядро менен түздөн-түз байланышкан мононитроарендер (айрыкча нитробензол) өнөр жайларда өтө көп санда өндүрүлөт, анткени аларды калыбына келтирүүдөн (Н.Н.Зининдин реакциясы) боёк жана дары-дармек заттарды алуудагы баштапкы продуктулардын бири болгон ариламиндер (көпчүлүк учурларда анилин) алынат.

ФИЗИКАЛЫК КАСИЕТТЕРИ. Мононитроарендер түссүз же бир-аз саргыч келген, ачуу бадам майынын жыты бар, өтө уюлдуу суюк же катуу заттар. Алар суудан оор жана сууда эрибеген өтө уюлуу заттар, айрыкча — нитробензол.

Нитроарендер уюлдуу бирикмелер болгондуктан алар жогорку температурада кайнайт жана аларда башка органикалык эриткичтерде эрибеген заттар да эрийт (маселен жаратылыш боёк заты болгон индиго нитробензолдо эрийт). Мононитроарендер начар электронакцептордук касиеттерге ээ.

Ди- жана полинитроарендер кристалл түрүндөгү заттар. Ядро-до нитротоптордун көбөйүшү менен алардын электронакцептордук касиеттери жогорулайт.

Айрым бир нитроарендердин физикалык касиеттери 7-таблицада келтирилген.

7-таблица

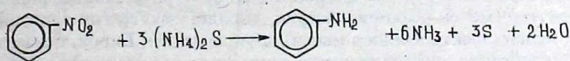
Аттары	Формуласы	Балкып эрүү температурасы, °С	Кайноо температурасы, °С	Тыгыздыгы d_4^{20}
1	2	3	4	5
Нитробензол	$C_6H_5NO_2$	5,7	210,9	1,2030
Динитробензолдор	$C_6H_4(NO_2)_2$			
о- же 1,2-		118	319 (774 мм. Hg)	1,565 (17°C)
м- же 1,3-		89,8	303 (770 мм. Hg)	1,571 (0°C)
п- же 1,4-		174	299 (777 мм. Hg)	1,625
Тринитробензолдор	$C_6H_3(NO_2)_3$			
1,3,5-		122,5	-	1,688
1,2,3-		127,5	-	-
1,2,4-		61,0	-	1,73 (16°C)
Нитротолуолдор	$CH_3-C_6H_4NO_2$			

1	2	3	4	5
о- же 1,2-		-4,1 (β)-10,6 (α)	222,3	1,163
м- же 1,3-		15,5	231,0	1,157
п- же 1,4-		51,3	238,0	1,129
2,4-Динитро- толуол	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$	70,5	300 (ажыроо менен)	1,521 (15°C)
2,4,6-Тринитро- толуол	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$	80,7	240 (жарылуу менен)	1,654
Фенилнитро- метан	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{NO}_2$	-	225-227 (ажыроо менен)	1,159

ХИМИЯЛЫК КАСИЕТТЕРИ. Нитроарендердин химиялык касиеттери молекуладагы нитро топ жана арендердин ядросу менен байланыштуу. Молекуладагы нитро топ менен арендердин ядросунун бири-бирине тийгизген таасиринин натыйжасында алардын өзгөчө касиеттери да белгилүү.

Нитроарендерге мүнөздүү болгон реакцияларга төмөндөгүлөр тиешелүү:

а) Нитроарендердин эң негизги реакциясы болуп, нитро топтун амин тобуна калыбына келиши эсептелет. Биринчи жолу 1842-жылы Казань университетинин профессору Н.Н.Зинин нитробензолду аммонийдин сульфиди менен калыбына келтирүүдөн фениламинди (анилинди) синтездеген:



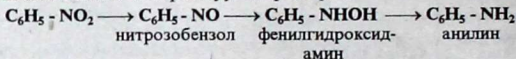
Ошондуктан нитроарендерди ариламиндерге чейин калыбына келтирүү Зининдин реакциясы деген ат менен белгилүү.

Азыркы мезгилде нитроарендерди калыбына келтирүү үчүн ар түрдүү методдор жана ар түрдүү калыбына келтиргичтер колдонулат. Маселен ар башка чөйрөдөгү электрохимиялык методдор, туз же күкүрт кислотасындагы темир, туз кислотасы менен металл түрүндөгү калай, күкүрттүү суутек, щелочтуу металлдардын сульфиддери, гидросульфиттер ж.б.лар.

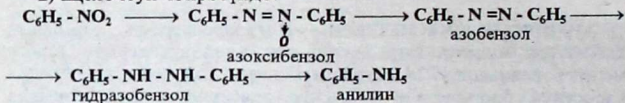
Нитробензолду калыбына келтирүүдө алынган анилин реакциянын эң акыркы баскычы. Калыбына келтиргичтердин жаратылышына жана реакциянын чөйрөсүнө жараша нитробензолду

анилинге чейин калыбына келтирүүдө молекулада азоттун атомдору бар ар түрдүү аралык продуктулар пайда болот. Нейтралдуу, щелочтуу жана начар кислотанын чөйрөсүндө калыбына келтирүүдөн реакцияны белгилүү бир баскычта токтотуп, аралык продуктуларды бөлүп алууга болот. Ал эми реакцияны күчтүү кислотанын чөйрөсүндө жүргүзүүдөн, практика жүзүндө аралык продуктуларды бөлүп алууга болбойт, натыйжада реакция эң акыркы баскычына чейин жүрөт. Маселен нитробензолду химиялык методдор менен ар түрдүү чөйрөлөрдө калыбына келтирүү реакциясынын схемасы төмөндөгүндөй:

1) Кислота жана нейтралдуу чөйрөлөрдө:



2) Щелочтун чөйрөсүндө:

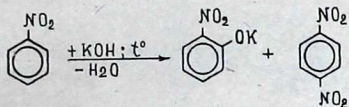


Щелочтун чөйрөсүндө азоксидензол нитро- же нитрозобензолдун фенилгидридроксидамин менен конденсацияланышынан алынат.

Нитробензолду электрохимиялык метод менен кислотанын же щелочтун чөйрөсүндө калыбына келтирүүдөн аралык бирикмелер катарында жогорудагы химиялык методдор менен калыбына келтирүүдөн пайда болгон заттар сыяктуу эле продуктулар пайда болот.

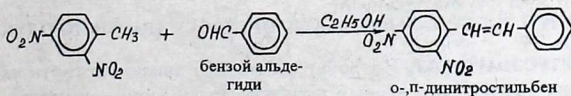
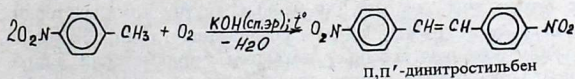
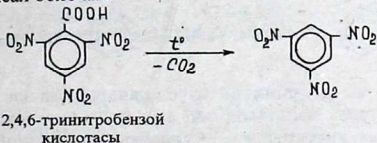
б) Бензол сыяктуу эле нитроарендер ар түрдүү электрофилдик реагенттер менен реакцияга кирип, ядрого суутектин атомдору алар менен (электрофилдер менен) орун алмашат. Бирок, бензолго салыштырганда нитроарендерде орун алмашуу реакциясы катаалыраак шарттарда өтө жай жүрөт. Экинчи орун алмашуучу электрофилдер ядронун м-абалындагы суутектин атому менен орун алмашат. Үчүнчү электрофил өтө катаал шартта ядрого суутектин атому менен орун алмашат. Маселен бензолго нитрлөөчү аралашманы таасир кылганда реакция 60°C да, бир саатка жетпеген убакытта эле жүрүп бүтөт. Ал эми нитробензолдон динитробензолду алуу үчүн реакциянын температурасын 90°C га чейин көтөрүү зарыл. Динитробензолго нитрлөөчү аралашманы жогорку температурада, беш күнү бою тынымсыз таасир кылуудан аран эле 45% симметриялуу тринитробензол алынат. Бул реакциялардын схемасы 61 -бетте келтирилген.

в) Нитро топ ядродугу электрондук булуттарды өзүн көздөй тарткандыктан (60 -бетти карагыла), нитробензолдун молекуласындагы ядро күчтүү нуклеофилдик реагенттер менен да орун алмашуу реакцияларына кирүүгө жөндөмдүү. Нитро топ экинчи орун алмашуучу нуклеофилдик реагенттерди ядронун о- жана п- абалдарына багыттайт. Маселен нитробензолду порошок түрүндөгү КОН менен кошуп ысытканда о- жана п-нитрофеноляттардын аралашмасы алынат:

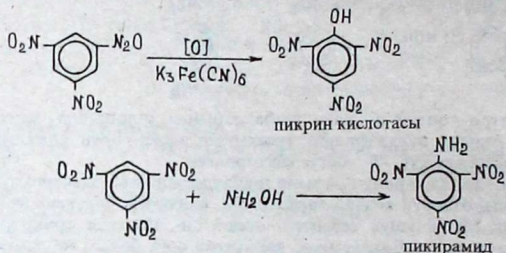


г) Нитро топтун о- жана п-абалдарында галогендер болсо, алар ар түрдүү нуклеофилдик реагенттер менен орун алмашуу реакциясына кирери 75 -бетте келтирилген.

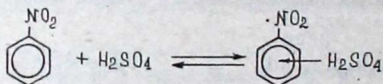
Нитро топто ядронун о- жана п-абалдарындагы электрондук булуттарды өздөрүн көздөй тартыарына жогоруда бир нече ирет токтолдук. Мына ушул себептен, эгерде ди-, айрыкча тринитро топтун о- жана п-абалдарында карбоксил тобу болсо, ал декарбоксилдөө реакциясына кирип, ди- жана тринитроарендерди, нитро топтун о- жана п-абалындагы метил тобунун суутек атомдору катализатордун катышуусунда кычкылданып, динитростильбенди пайда кылат. Мындан башка ди- жана тринитротолуолдордун бензой альдегиди менен конденсация реакциясына киришинен ди- жана тринитростильбендер алынат. Буларга төмөндөгүдөй реакциялар мисал боло алат:



Тринитробензолдун нитро топтору ядродогу о-жана п-көмүртек атомдорундагы суутектин атомдорун да кыймылдуу кылып, алардын кычкылдануу жана нуклеофилдик орун алмашуу реакцияларына кирүүгө жөндөмдүүлүктөрүн жогорулатат. Маселен симметриялуу тринитробензол щелочтун чөйрөсүндө калийдин феррородониди менен кычкылданып, симм. тринитрофенолду (пикрин кислотасы), гидроксидамин менен реакцияга кирип, симм. тринитроанилинди (пикирамидди) пайда кылат:



д) Нитро топтор ядродогу электрондук булуттарды тартып кеткендиктен, ядро электронакцептордук касиеттерге ээ болуп, айрым бир электрондонордук молекулалар менен комплекстик бирикмелерди пайда кылат. Маселен эгерде нитробензол күчтүү нуклеофил болгон күкүрт кислотасы менен комплексти пайда кылса:

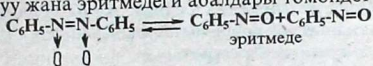


тринитробензол менен тринитротолуол начарыраак эле электрондонордук касиеттерге ээ болгон көп ядролуу конденсацияланган арендер (нафталин, антрацен ж.б.), стильбен, гексаметилбензол менен ар түрдүү ачык түстөгү, так балкып эрүүчү комплекстерди (π-комплекстерди) пайда кылат. Натыйжада тринитробензол жана тринитротолуол жогорку айтылган бирикмелерди башка аралаш-малардан бөлүп алууда, тазалоодо жана аларга сапаттык анализ жүргүзүүдө колдонулат.

НИТРО ТОПТУ КАЛЫБЫНА КЕЛТИРҮҮДӨГҮ АРАЛЫК ПРОДУКТУЛАР.

НИТРОЗОАРЕНДЕР. Нитробирикмелердин нитро топторун калыбына келтирүүдөгү аралык продуктулардын бири — нитрозо-

арендер. Алар катуу абалында димерден турган түссүз кристаллдар. Эритмеде жана балкып эригенде алар жашыл түстөгү эки молекула мономер түрүндөгү нитрозобирикмелерге диссоциацияланат. Маселен нитрозоарендердин эн жөнөкөйү болгон нитрозобензолдун катуу жана эритмедеги абалдары төмөндөгүдөй:

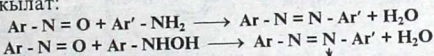


катуу абалда

Нитробензолду кислотанын чөйрөсүндө калыбына келтирүүдөн нитробензолду бөлүп алууга болбойт. Ал практикада фенилгидроксидаминди кислотанын чөйрөсүндө кычкылдандыруудан алынат:

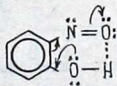


Нитрозоарендер активдүү бирикмелерге тиешелүү. Алар нуклеофилдик реагенттер менен конденсация реакциясына оңой кирет. Маселен алар щелочтордун чөйрөсүндө ариламиндер менен азобирикмелерди, арилгидроксидаминдер менен азоксибирикмелерди пайда кылат:



Пайда болгон азобирикмелер менен азоксибирикмелердин арил радикалдары жогорудагылардай симметриясы жок жана симметриялуу (Ar-N=N-Ar жана Ar-N=N-Ar) да болушу мүмкүн.

Нитрозоарендердин туундуларынын ичинен о-нитрозофенол өзгөчө түзүлүштө, б.а. анын молекуласынын ичинде төмөндөгүдөй суутектик байланышы болот:



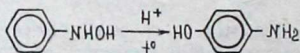
Демек, о-нитрозофенол айрым бир молекулалардын иондору менен (көпчүлүк учурларда оор металлдардын) ар түрдүү түстөгү молекуланын ичиндеги комплекстерди (хелаттарды) пайда кылат. Маселен эки валенттүү металлдардын иондору менен:



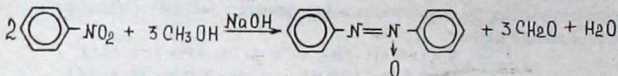
Натыйжада о-нитрозофенол жана анын туундулары аналитикалык химияда оор металлдардын иондоруна анализ жасоодо колдонулат.

ФЕНИЛГИДРОКСИДАМИН нитрозобензолду цинктин чаңы менен калыбына келтирүүдөн алынат. Ал 82°C да балкып эрүүчү кристалл түрүндөгү зат; анын жыты адамдын дем алуу органдарынын ыйлаакчаларын дүүлүктүрөт.

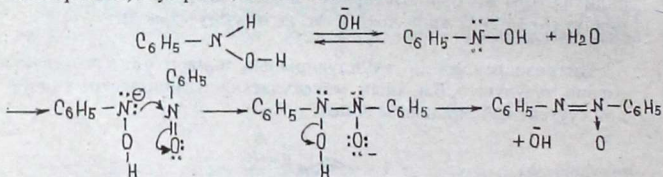
Фенилгидроксидамин абада күнүрттөнүп, тез кычкылданат. Ал начар негиздүүлүк касиеттерге ээ. Фенилгидроксидаминди кислотанын катышуусунда ысытканда күчтүүрөк негиздүүлүк касиетке ээ болгон п-аминфенолго изомерленет:



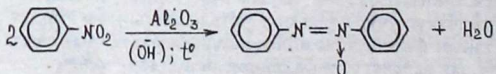
АЗОКСИБЕНЗОЛ — нитробензолду жегич натрийдин катышуусунда метанол менен калыбына келтирүүдөн:



же щелочтун чөйрөсүндө нитрозобензол менен фенилгидроксидаминдин конденсацияланышынан алынат (реакциясы жогоруда келтирилген). Бул реакциянын механизми:



Лабораториялык шартта азоксибензол нитробензолду щелочтун чөйрөсүндө мышьяктын оксиди менен калыбына келтирүүдөн алынат:

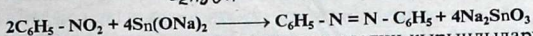
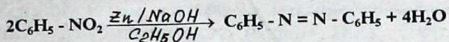


Продуктунун чыгышы 80% ке чейин жетет.

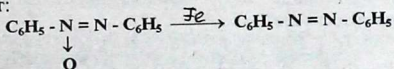
Азоксибензолго туз кислотасындагы калайды таасир кылуудан ал анилинге чейин калыбына келет.

АЗОБЕНЗОЛ — нитробензолду натрий жегичиндеги цинктин

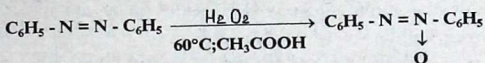
спирттеги эритмеси же аны щелочтун чөйрөсүндө натрийдин ста-
нити менен калыбына келтирүүдөн алынат:



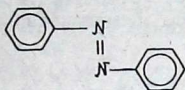
Азоксибензолду металл түрүндөгү темирдин кырындылары же
майдаланган цинк менен калыбына келтирүүдөн азобензолду
алууга болот:



Тескерисинче, азобензолду суутектин пероксиди менен кычкыл-
дандыруудан азоксибензол алынат:



Азобензол эки геометриялык: цис- жана транс- формада болот.
Алардын түзүлүшү:



транс-азобензол



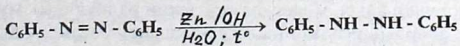
цис-азобензол

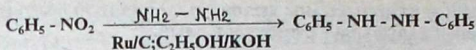
Булардын ичинен транс-формасы туруктуу. Ал практикада жо-
горудагы калыбына келтирүү реакцияларынан пайда болот. Анын
балкып эрүү температурасы 68°C . транс-Азобензолго ультра-кыз-
гылт-көк нурду таасир кылуудан азобензолдун цис-изомери алы-
нат. Ал 71°C да балкып эрийт.

Азобензол — органикалык эриткичтерде жакшы эрүүчү, кыз-
гылт сары түстөгү кристалл. Бирок, анын өңү азобоектордун
өңүндөй ачык эмес жана кездемелердин бетине бекип калбайт.

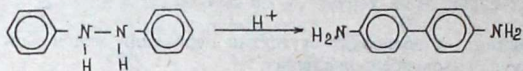
Азобензол фенилгидроксидаминден да начар негиз. Ал күкүрт
кислотасында эрип, тузду пайда кылат.

ГИДРАЗОБЕНЗОЛ — түссүз кристалл; анын балкып эрүү темпе-
ратурасы 126°C . Щелочтогу цинктин чаңы менен азобензолду ка-
лыбына келтирүүдөн же нитробензолду катализаторлордун каты-
шуусунда, щелочтун чөйрөсүндө гидразин менен калыбына келти-
рүүдөн гидразобензол алынат:

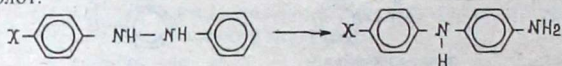




Гидразобензол абадагы кычкылтек менен азобензолго оной кычкылданат жана айрым бир калыбына келтиргичтер (натрийдин гидросульфити же туз кислотасындагы калай) менен анилинге чейин калыбына келет. Гидразобензолдун практикада эң негизги реакциясы болуп, аны күчтүү кислоталардын суудагы эритмесинде ысытканда п,п' - диаминдифенилди (бензидинди) пайда кылышы эсептелет:

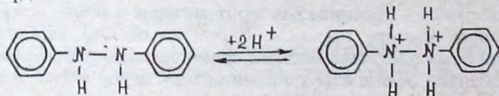


Реакцияны биринчи жолу Н.Н.Зинин ишке ашырган. Азыркы кезде бул реакция бензидиндик кайра топтоштуруу деп аталат. Кайра топтоштурууда п,п' - диаминдифенил менен катар бир аз санда о,п-диаминдифенил (дифенилин) да алынат. Эгерде гидрабензолдун молекуласындагы эки арен ядросунун биринин п-абалында суутектен башка атомдор же атомдордун топтору болсо, анда реакциянын натыйжасында п-аминдифениламин пайда болот:

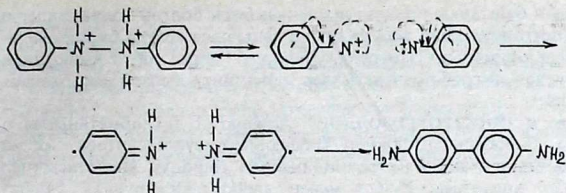


Бул реакция семидиндик кайра топтоштуруу деп аталат.

Бензидиндик кайра топтоштуруу реакциясынын механизми төмөндөгүдөй:



Ар бир азоттун атому тетраэдрдик конфигурацияны пайда кылган мындай молекула (молекуладагы эки азоттун атому тең оң зарядга ээ) туруксуз болот. Молекуладагы N-N атомдорунун тең бөлүккө ажырашы үчүн ар бир азоттун атомуна бирден электрондор жетишпейт. Бул электрондорду алар ядрологу п-көмүртектердин атомдорунан алып, молекула эки эркин радикалдык мүнөздөргө ээ болуп, алардын рекомбинацияланышынан бензидин алынат:



НИТРО ТОПТОР ЯДРОНУН КАПТАЛЫНДАГЫ РАДИКАЛДАРДАГЫ НИТРОБИРИКМЕЛЕР

Ядронун капталындагы радикалдарда нитро топтору бар нитроарендердин алыныштары жана нитро топтордун химиялык касиеттери практика жүзүндө майлар катарындагы нитробирикмелерден айырмаланбайт (алыныштарын 117-беттен карагыла).

Физикалык касиеттери боюнча мындай бирикмелер суюктуктар же катуу заттар. Сууда начар эришет. Нитро топ ядронун капталындагы α -көмүртектин атомунда жайланышкан нитроарендерге (маселен фенилнитрометанга) электрофилдик реагенттерди таасир кылганда, электрофилдер ядронун *o*-, *m*- жана *p*-абалдарындагы көмүртекттердеги суутектин атомдору менен бирдей ылдамдыкта орун алмашат, б.а. нитрометилен тобу ($-\text{CH}_2\text{NO}_2$) аралаш багыттоочу атомдордун топторуна тиешелүү. Эгерде нитро топ ядронун β - жана андан алысыраак жайланышкан көмүртекттердин атомдорунда болсо (γ -, δ -), электрофилдердин *m*-көмүртектин атомундагы суутектин атому менен орун алмашуу ылдамдыгы төмөндөйт. Маселен фенилнитрометанды нитрлөөдө 48% *m*-нитрофенилнитрометан алынса, мындай изомер β -фенилнитроэтаннан араң эле 13% алынат. Нитро топ ядродон алыстаган сайын *m*-изомердин саны дагы азая баштайт.

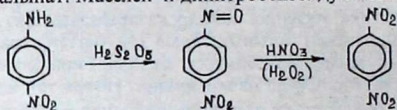
НИТРОАРЕНДЕРДИН КЭЭ БИРЛЕРИ. НИТРОБЕНЗОЛ — түссүз же саргыч түстөгү суюктук. Өнөр жайларда бензолго нитрлөөчү аралашманы таасир кылуудан алынат. Ал негизинен аны калыбына келтирип, анилинди алууда жана эриткич катарында колдонулат.

НИТРОТОЛУОЛДОР. *o*-Нитротолуол саргыч түстөгү суюктук, ал эми *p*-нитротолуол ошондой эле түстөгү кристалл. Толуолду нитрлөөчү аралашма менен нитрлөөдөн 60% *o*-, 36% *p*- жана 4% *m*-нитротолуолдор алынат. Аларды бири-биринен муздатуу же вакуумда кайра буулантуу жолу менен бөлүп алууга болот.

Нитротолуолдор негизинен органикалык синтездерде боек зат-

тардын баштапкы продуктуларынын бири болгон толуидиндерди (нитро топтун амин тобуна чейин калыбына келген бирикмелери) алууда колдонулат. Нитротолуолдордун метил тобун кычкылдандыруудан нитробензальдегиддер менен нитробензой кислоталары алынат.

о-, п-ДИНИТРОБЕНЗОЛДОР кайнаган дихлорметандагы о-жана п-диаминбензолдорду трифторперуксус кислотасы же эки баскычта о-жана п-нитроанилиндерди Каронун кислотасы (перкүкүрт кислотасы H_2SO_4) менен кычкылдандыруудан алынат. Экинчи методдо амин тобу адегенде перкүкүрт кислотасы менен нитрозо топко чейин кычкылданат. Пайда болгон продуктуга суялтулган азот кислотасын ($d=1,26$) же суутектин пероксиди катышкан азот кислотасын таасир кылуудан о-жана п-динитробензолдор алынат. Маселен п-динитробензолдун алынышы:



СИММ. ТРИНИТРОБЕНЗОЛ кристалл түрүндөгү жарылгыч заттардын бири. Бензолду түздөн-түз нитрлөөдөн симм. тринитробензолду алуунун практикада мааниси жок, анткени — продуктунун чыгышы анчейин көп болбойт. Ошондуктан ал практикада тринитротолуолду кычкылдандырып, пайда болгон симм. тринитробензой кислотасын декарбоксилдөөдөн алынат (реакциясы 84 -бетте келтирилген).

ТРИНИТРОТОЛУОЛ (тротил же тол) — сары түстөгү кристалл. Ал толуолду же динитротолуолдорду концентрацияланган азот жана күкүрт кислотасынын аралашмасы менен нитрлөөдөн алынат (реакциясын 117 -беттен карагыла).

Тринитротолуол практикада эң кенен колдонулуп жүргөн жарылгыч заттардын бири.

НИТРОФЕНОЛДОР. о-жана п-нитрофенолдор — сары түстөгү кристаллдар. о-Нитрофенол 45°C да, п-нитрофенол 114°C да балкып эрийт. Алар негизинен боёк заттарды алуу үчүн органикалык синтездерде колдонулат.

ПИКРИН КИСЛОТАСЫ (тринитрофенол) — сары түстөгү кристалл. Ал $122,5^\circ\text{C}$ да балкып эрийт. Сууда аз эрип, ачык сары түстөгү эритмени пайда кылат. Даамы өтө ачуу.

Пикрин кислотасы 2,4-динитрофенолду нитрлөөдөн же фенолго концентрацияланган азот кислотасын таасир кылуудан (94 -бетти карагыла) алынат. Негизинен ал сары боёк заттарды алууда

колдонулат.

Пикрин кислотасынын туздары пикраттар деп аталат. Пикраттар температурага туруксуз келип аларды ысытууда жарылат.

Пикрин кислотасы күчтүү электронакцептордук касиетке ээ болуп, арендер, фенолдор, аминдер менен так балкып эрүүчү π -комплексстерди пайда кылат. Натыйжада π -комплексстерди пайда кылган реакциялар арендерди, фенолдорду жана аминдерди идентификациялоодо колдонулат.

VII БӨЛҮМ

АРОМАТИКАЛЫК АМИНДЕР ЖЕ АРИЛАМИНДЕР

Аммиактын молекуласындагы суутектин атомдору арил радикалдары менен орун алмашкан бирикмелер арил аминдер же ароматикалык аминдер деп аталат, б.а. ариламииндер дагы алифатикалык аминдер сыяктуу эле аммиактын туундулары болуп эсептелет.

Аммиактын молекуласындагы бир же эки суутектин атому арил радикалдары, калган суутектин атомдору (эки же бир) алкил радикалдары менен орун алмашкан аминдер майлуу-аренаминдер деп аталып, касиеттери ариламииндердикине окшош, натыйжада мындай бирикмелердин алыныштары жана касиеттери ариламииндер менен чогуу каралат.

Таза ариламииндер менен майлуу-аренаминдердин молекулаларындагы арил жана алкил радикалдарынын санына жараша алар биринчилик, экинчилик жана үчүнчүлүк аминдерге бөлүнүп, алардын аммоний туздары да белгилүү.

Демек, ариламииндерге жана алардын аммоний туздарына, маселен төмөнкү бирикмелер тиешелүү:

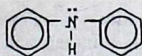


фениламин
(анилин)

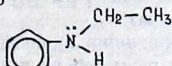


о-, м-, п-аминтолуолдор
(толуидиндер)

биринчилик аминдер

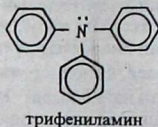
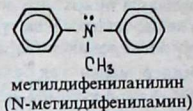
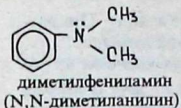


дифениламин

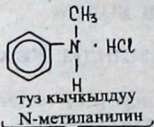


этилфениламин
(N-этиланилин)

экинчилик аминдер

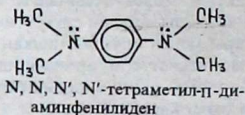
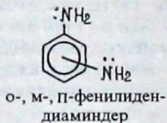


үчүнчүлүк аминдер



аммоний тузу

Булардан башка арендердин ядросунда эки амин тобу бар аминдер да (диаминдер) белгилүү. Маселен:

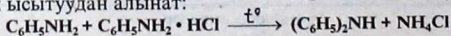


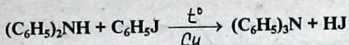
Амин тобу ядронун капталындагы радикалдарда жайланышкан аминдердин (маселен $C_6H_5-CH_2NH_2$ бензиламин) алыныштары жана касиеттери алифатикалык аминдерден айырмаланбайт. Ошондуктан мындай аминдерге токтолбойбуз.

АРИЛАМИНДЕРДИН АЛЫНЫШТАРЫ. Биринчилик ариламиндердин алыныштары менен (алардын ичинде ариламиндердин эң жөнөкөйү болгон анилиндин да) жогоруда таанышканбыз. Аларга ар кандай шарттарда галогенарилдердин аммиак менен реакцияга кирүү (72 - 75 -беттерден карагыла) жана нитроарендерди калыбына келтирүү (119- 120-беттер) реакциялары тиешелүү. Булардын ичинен практикада эң негиздүүсү нитробензолду калыбына келтирүү реакциясы эсептелет.

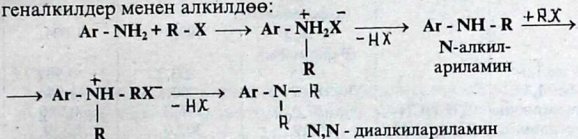
Экинчилик жана үчүнчүлүк ариламиндер төмөндөгүдөй жолдор менен алынат:

а) Таза экинчилик ариламиндер биринчилик ариламиндерди алардын туздары менен, ал эми үчүнчүлүк ариламиндер майдаланган жездин катышуусунда экинчилик ариламиндерди арилиодиддер менен ысытуудан алынат:

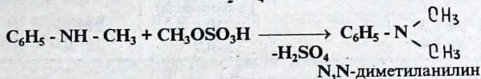
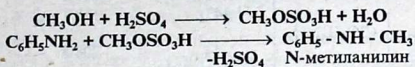




б) Биринчилик ариламиндерди галогеналкилдер же алифатикалык спирттер менен алкилдөөдөн, алкилдөөчү реагенттердин санына жараша экинчилик жана үчүнчүлүк майлуу-ариламиндердин аралашмасы пайда болот. Маселен биринчилик аминдерди галогеналкилдер менен алкилдөө:



Өнөр жайларда алкилдөө реакциясы минералдык кислоталардын катышуусунда алифатикалык спирттер менен жүргүзүлөт. Алкилдөөчү реагент метил спирти болсо, катализатор катары күкүрт кислотасы колдонулуп, төмөндөгүдөй схемада экинчилик жана үчүнчүлүк аминдердин аралашмасы пайда болот:



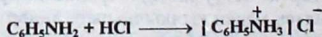
Анилинди этил спирти менен алкилдеп, этил- жана диэтиланилинди алууда катализатор катарында күкүрт кислотасы эмес туз кислотасы колдонулат, анткени күкүрт кислотасы этил спиртинен суунун молекуласын бөлүп чыгарып, андан этилен алынат да алкилдөө реакциясы жүрбөй калат.

Булардан башка дагы майлуу ариламиндерди алуу жолдору төмөндө ариламиндердин химиялык касиеттеринде келтирилген.

ФИЗИКАЛЫК КАСИЕТТЕРИ. Ариламиндер мүнөздүү жыты бар түссүз суюктуктар же катуу заттар. Ариламиндерди сактоодо алар абадагы кычкылтек менен кычкылданып, өндөрү саргыч түскө өзгөрөт. Сууда начар эрийт. Молекулада амин тобунун саны көбөйгөн сайын алардын сууда эриш мүмкүнчүлүгү жогорулайт. Ариламиндердин бардыгы уулуу заттар. Практикада маанилүү ариламиндердин жана алардын туундуларынын кээ бир физикалык касиеттери 8-таблицада келтирилген.

Аттары	Формуласы	Балкып эрүү тем- пературасы, °С	Кайноо темпе- ратурасы, °С	Тыгыздыгы d_4^{20}
Анилин Толуидиндер о- же 1,2-	$C_6H_5NH_2$ $CH_3C_6H_4NH_2$	-6,2	184,4	1,022
		-24,4 (α -формасы) -16,3 (β -формасы)	199,8	1,004
м- же 1,3- п- же 1,4-		-31,5	203,3	0,989
Метиланилин	$C_6H_5NCH_3$	+43,7	200,4	1,046
Диметиламин	$(C_6H_5)_2NH$	-57,0	195,7	0,986
Трифениламин	$(C_6H_5)_3N$	+52,9	302,0	1,159
п-Фенилиден- диамин	$H_2NC_6H_4NH_2$	126,5	365,0	0,774 (0°C)
Нитроанилин- дер	$O_2NC_6H_4NH_2$	140,5	267,0	-
о- же 1,2-		71,5	284,1	1,442
м- же 1,3-		111,8	306,3	1,430
п- же 1,4-		147,5	331,7	1,424
Хлоранилиндер о- же 1,2-	$ClC_6H_4NH_2$	-14 (α -формасы)	208,8	1,213
м- же 1,3-		-10,4	229,8	1,216
п- же 1,4-		+70,0	231,0	1,427

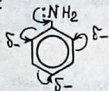
ХИМИЯЛЫК КАСИЕТТЕРИ. Ариламиндердин эң жөнөкөйү болгон анилин аммиакка, айрыкча алифатикалык аминдерге салыштырганда начар негиздер болуп эсептелет. Маселен метиламиндин диссоциация константасы $5 \cdot 10^{-4}$ кө, аммиактыкы $1,7 \cdot 10^{-5}$ ке, анилиндики $3,5 \cdot 10^{-10}$ го барабар. Анилин сууда начар эрип, анын эритмеси лакмус кагазынын да, фенолфталеиндин да түсүн өзгөртпөйт. Натыйжада анилин начар кислоталар менен (маселен көмүр, синил, күкүрттүү суутек ж.д.у.с. кислоталар менен) туздарды пайда кылбайт, бирок күчтүү кислоталар менен реакцияга киришинен катуу туздар алынат:



Бул туз гидролиз реакциясына оңой эле кирет.

Ариламиндердин начар негиздер экендиги (маселен анилиндин) төмөндөгүдөй түшүндүрүлөт. Ядро менен байланышып турган амин тобундагы азоттун атомундагы кош бош электрондор ядрону көздөй жылышып, амин тобунун о- жана п-абалындагы көмүртектердин атомдорундагы электрондордун тыгыздыгын кө-

бөйтөт (54 -беттеги фенолдуң молекуласындагы электрондордуң жылышына окшош). Демек, азоттуң атомунда электрондордуң тыгыздыгы азаят да анилиндин негиздүүлүк касиети төмөндөйт. Натыйжада анилиндин молекуласындагы азоттуң атому протонду аммиакка, айрыкча алифатикалык аминдерге салыштырганда өтө жай кошуп алат. Аминдердин молекуласындагы электрондордуң тыгыздыгынын өзгөрүшү төмөндөгүдөй:



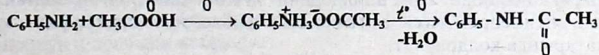
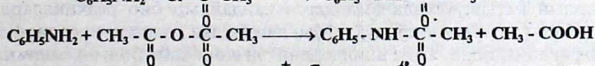
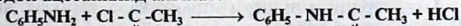
Таза экинчилик, айрыкча үчүнчүлүк ариламиндердин негиздүүлүк касиеттери өтө эле төмөн болот. Маселен дифениламиндин диссоциация константасы $7,6 \cdot 10^{-14}$ кө барабар болуп, күчтүү кислоталар менен гана оңой гидролизденүүчү туздарды пайда кылат. Трифениламин практика жүзүндө негиздүүлүк касиетке ээ болбойт. Эгерде бензолдуң ядросунда электрондук булуттарды өзүн көздөй тарткан атомдордуң топтору болсо (маселен -NO_2 , -COOH , -CN ж.б.), ариламиндердин негиздүүлүгү бир кыйла төмөндөйт. Маселен о-, м- жана п-нитроанилиндердин диссоциация константалары $1 \cdot 10^{-14}$ кө, $4 \cdot 10^{-12}$ ге жана $1 \cdot 10^{-12}$ ге барабар.

Ариламиндердин амин топторун алкилдөөдөн алардын негиздүүлүктөрү бир азга жогорулайт. Маселен N-метиланилин менен N,N-диметиланилиндин диссоциация константалары $7,1 \cdot 10^{-10}$ го, $1,1 \cdot 10^{-9}$ га барабар.

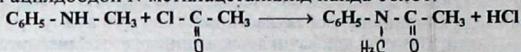
Бензолдуң ядросунда бир нече амин тобу болсо дагы алардын негиздүүлүгү биринчилик ариламиндердикинен практика жүзүндө айырмаланбайт.

Ариламиндер алардын амин тобун алкилдөөдөн башка (реакцияларың жогоруда экинчилик жана үчүнчүлүк майлуу-ариламиндердин алынышын карагыла) же амин тобу, же бензолдуң ядросу менен төмөндөгүдөй химиялык реакцияларга кирет:

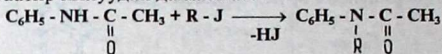
а) Биринчилик ариламиндер кислоталардын хлорангидриддери, ангиддери же ысытууда карбон кислоталары менен ацилдөө реакциясына кирип, аминдердин ацилдерин пайда кылат. Маселен анилинди уксус кислотасы жана анын туундулары менен ацилдөөдөн ацетанилид алынат:



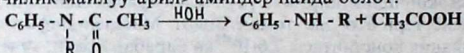
Экинчилик ариламиндерде да ушундай эле реакциялар жүрөт. Маселен метилфениламинди уксус кислотасынын хлорангидриди менен ацилдөөдөн N-метилацетанилид пайда болот:



Ушул сыяктуу эле N-алкилацетанилиддер ацетанилидге иоддуу метилди таасир кылуудан да алынат:

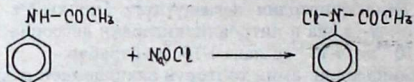


N-Алкилацетанилиддерди гидролиздөөдөн аралашмасы жок таза экинчилик майлуу-арил-аминдер пайда болот:

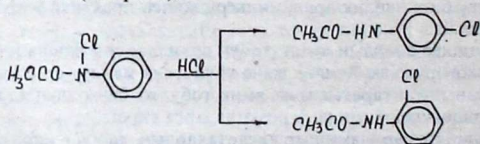


Демек, бул процесс экинчилик майлуу-ариламиндерди алуунун дагы бир жолу болуп эсептелет.

Ацетанилид натрийдин гипохлориди же бромиди менен реакцияга кирип, N-хлор- же N-бромацетанилидди пайда кылат:

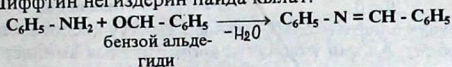


N-Галогенацетанилидди 100°C га чейин ысытканда же туз кислотасынын катышуусунда төмөнкү температурада эле молекула-нын ичинде кайра топтоштуруу жүрүп, о-жана п-галогенацетани-лид алынат (X.Ортон):

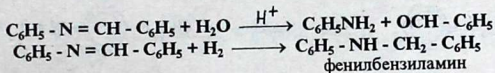


Аминдердин ацилдери түзүлүшү боюнча кислоталардын амид-дерине окшош. Мындай бирикмелер кычкылдандыргычтарга ту-руктуу болгон, жогорку температурада так балкып эрүүчү кри-сталлдар. Аминдердин ацилдери—практикада кычкылдандыргыч-тардын катышуусунда аминдерге кандайдыр бир реакцияларды жүргүзүүдө аралык продукт. Мындан башка алар аминдерди иден-тификациялоодо жана ацилдердин эн жөнөкөйү болгон ацетани-лид антифебрин деген ат менен мал чарбасында дары-дармек зат катарында колдонулат.

б) Биринчилик ариламиндер бир аз ысытууда арен альдегиддери (ароматикалык альдегиддер) менен конденсация реакциясына кирип, Шиффтин негиздерин пайда кылат:

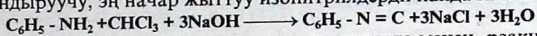


Суюлтулган кислоталардын чөйрөсүндө Шиффтин негиздери гидролиз реакциясына кирип, баштапкы продуктулар кайра алынса, аларды гидрирлөөдөн экинчилик аминдер алынат:

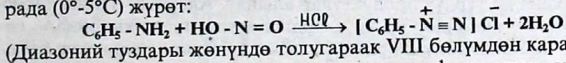


Демек, биринчилик ариламиндер менен ароматикалык альдегиддердин ортосундагы реакция арен альдегиддерин башка ара-лашмалардан тазалоодо жана экинчилик аминдерди алууда колдонулат.

в) Алифатикалык биринчилик аминдерге сапаттык реагент болгон сыяктуу эле щелочтун спирттеги эритмесиндеги хлороформ биринчилик ариламиндер менен реакцияга кирип, жүрөктү айландыруучу, эң начар жыттуу изонитрилдерди пайда кылат:

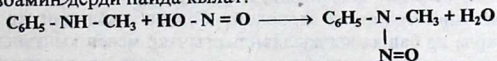


г) Биринчилик ариламиндер азоттуу кислота менен реакцияга киришинен алифатикалык биринчилик аминдерден өтө айырмаланат. Биринчилик алифатикалык аминдер азоттуу кислота менен реакцияга киришинен спирттер же каныкпаган углеводороддор алынса (I бөлүк, 274-бет), биринчилик ариламиндер менен азоттуу кислотадан реакцияга өтө жөндөмдүү болгон diazonий туздары пайда болот. Реакция кислотанын чөйрөсүндө төмөнкү температурада ($0^\circ - 5^\circ\text{C}$) жүрөт:



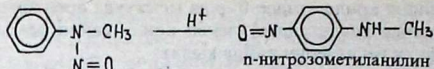
(Диазоний туздары жөнүндө толугараак VIII бөлүмдөн карагыла)

Экинчилик ариламиндер экинчилик алифатикалык аминдер сыяктуу эле азоттуу кислота менен реакцияга кирип, нитрозоаминдерди пайда кылат:

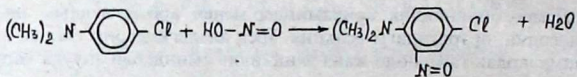
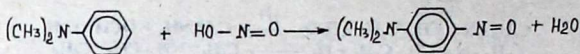


метил-N-нитрозоанилин

Бирок, экинчилик ароматикалык аминдерден пайда болгон нитрозоаминдер минералдык кислоталардын таасири менен молекуланын ичинде кайра топтоштуруу реакциясына кирип, нитрозо топ ядронун п-абалына жылышат:



Үчүнчүлүк алифатикалык аминдер азоттуу кислота менен реакцияга кирбейт. Ал эми үчүнчүлүк ароматикалык аминдер төмөнкү температурада эле азоттуу кислота менен реакцияга кирип, п-нитрозобирикмелерди, эгерде ядронун п-абалы бош эмес болсо, о-нитрозобирикмелерди пайда кылат:

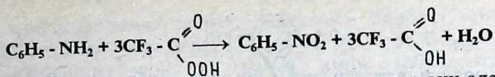


п-Нитрозодиалкиламиндер щелочтор менен нитрозофенолдорго жана майлар катарындагы экинчилик аминдерге оңой эле ажырайт. Бул метод майлар катарындагы таза экинчилик аминдерди алуудагы эң эле ыңгайлуу метод:



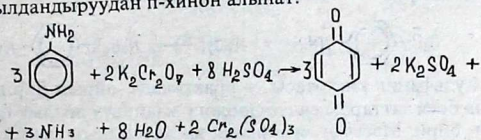
д) Ариламиндер алифатикалык аминдерге салыштырганда кычкылдануу реакцияларына оңой кирет. Маселен анилинди сактоодо эле анын өңү саргыч түскө өзгөрөт. Ариламиндерге ар түрдүү кычкылдандыргычтарды таасир кылууда реакциянын шартына жараша ар түрдүү продуктулар алынат. Алардын ичинен эң негиздүүлөрү хинондор жана алардын туундулары (хинондор жөнүндө кийинки бөлүмдөрдөн карагыла). Айрым учурларда ариламиндерди кычкылдандыруудан, нитроарендерди калыбына келтирүүдөн пайда болгон аралык продуктулар да алынат (маселен азобензол менен нитробензолдун туундулары ж.б. продуктулар).

Ариламиндердин эң жөнөкөйү болгон анилинди ар түрдүү шарттарда ар башка кычкылдандыргычтар менен кычкылдандырганда ар түрдүү продуктулар, алардын ичинде ар түрдүү түстөгү татаал түзүлүштөгү боёк заттар да алынат. Маселен анилинди трифторацетилдин гидропероксиди менен кычкылдандыруудан жакшы чыгышы менен нитробензол алынат:



Анилинге хлор акиташын таасир кылуудан анын өңү адегенде кызгылт-көк, андан ары күңүрт кызгылт-көк түскө өзгөрөт. Бул процесс анилинге сапаттык анализ жүргүзүүдө кеңири колдонулат.

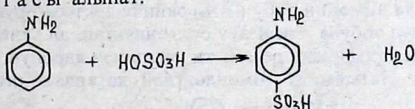
Анилинди кислотанын чөйрөсүндө хромдун аралашмасы менен кычкылдандыруудан п-хинон алынат:



Ушул эле кычкылдандыргыч менен реакцияны ысытып жүргүзгөндө, адегенде күңүрт жашыл түстөгү п-хинондор менен бензолдун ядролору азоттун атомдору аркылуу байланышкан татаал түзүлүштөгү эмеральдин деген боёк зат алынат. Реакциянын чөйрөсүн андан ары ысытууда күңүрттөнүү тереңдеп, акырында кара анилин деген ат менен белгилүү болгон кара боёк зат пайда болот. Кара анилиндин түзүлүшү эмеральдиндикинен да тааал.

Жогорудагы реакциялардын бардыгы ариламиндердин амин тобуна тиешелүү. Булардан башка алар бензолдун ядросу менен да негизинен электрофилдик орун алмашуу реакцияларына кирет. Амин тобу биринчи тектеги орун алмашкан атомдордун топторуна тиешелүү болгондуктан (53-бетти карагыла) ядродо орун алмашуу амин тобунун о- жана п-абалдарында жүрөт. Электрофилдик орун алмашуу реакцияларына төмөнкүлөр тиешелүү:

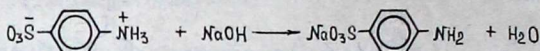
а) Анилинге 180-200°C да концентрацияланган күкүрт кислотасын таасир кылганда п-анилинсульфо кислота жасульфанил кислотасы алынат:



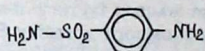
Сульфанил кислотасынын молекуласында негиздүүлүк касиетке ээ болгон амин жана кислоталык касиетке ээ болгон сульфо топтору болгондуктан бул кислота төмөндөгүдөй түзүлүштөгү молекуланын ичиндеги туз болуп эсептелет:



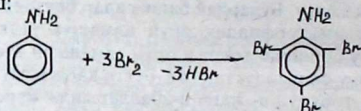
Бензолдун ядросундагы амин тобу начар негиздүүлүк, ал эми сульфо тобу күчтүү кислоталык касиетке ээ болгондуктан жалпысынан сульфанил кислотасы кислота болуп эсептелет. Ошондуктан ал щелочтор менен нормалдуу туздарды пайда кылат да кислоталар менен туздарды пайда кылбайт:



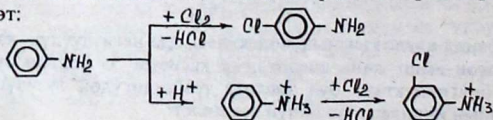
Сульфанил кислотасы — практикада айрым бир дары-дармек жана боёк заттарды синтездөөдөгү маанилүү аралык продуктулардын бири. Маселен сульфанил кислотасынын амиди медицинада ак стрептоцид деген ат менен белгилүү:



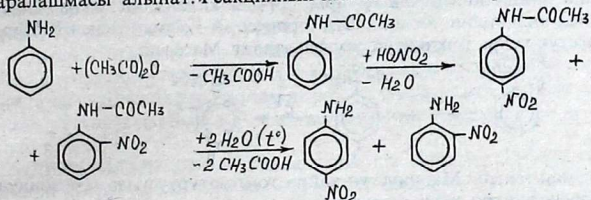
б) Ариламиндердин эн жөнөкөйү болгон анилин төмөнкү температурада эле хлор же бром суусу менен реакцияга кирип, адегенде 4-хлор (бром)-, 2,4-дихлор (дибром), акырында 2,4,6-трихлор (трибром) анилинди пайда кылат. Галогендер менен анилиндин ортосундагы реакциялар галогендер менен фенолдун ортосундагы реакцияларга окшош:



Галогендөө реакциясын күчтүү кислоталардын эритмесинде жүргүзгөндө п-изомер менен катар көп санда м-изомер да пайда болот, анткени күчтүү кислоталар менен анилин аммоний тузун пайда кылат да аммоний тобу ($-\text{NH}_3^+$) экинчи тектеги орун алмашкан атомдордун тобуна тишелүү болгондуктан, ал экинчи орун алмашуучу электрофилдик реагентти негизинен ядронун м-абалына багыттайт. Натыйжада төмөндөгүдөй катарлаш реакциялар жүрөт:



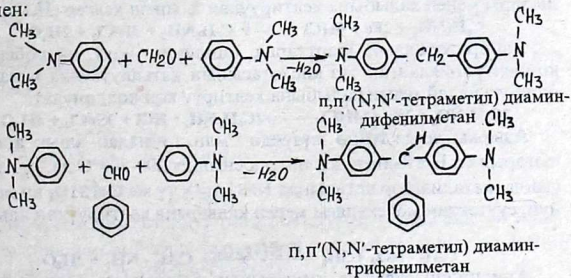
в) Анилинди кадимки шартта нитрлөөгө болбойт, анткени амин тобу азот кислотасы менен кычкылданып кетет. Ошондуктан адегенде анилинди ацилдөө менен амин тобун коргоп, ацетанилидди алуу керек. Ацетанилидди нитрлөөдөн андан негизинен п-, аны менен катар о-изомери пайда болот. Алынган продуктуларды гидролиздөөдөн п- жана о-нитроанилиндердин аралашмасы алынат. Реакциянын схемасы төмөндөгүдөй:



Демек, жогоруда айтылгандай (134-бет) аминдерди ацилдөө амин тобун кычкылдануу реакциясынан коргоо үчүн жүргүзүлөт. Ушундай эле аминдерди алдын ала ацилдөө реакциясы мындан мурдакы реакцияларында, б.а. сульфирлөө жана галогендөө реакцияларында алардын п- жана о-изомерлерин синтездөө үчүн жүргүзүлөт, анткени күкүрт кислотасы да, галогендер да амин тобуна кычкылдандыргычтар болуп эсептелет.

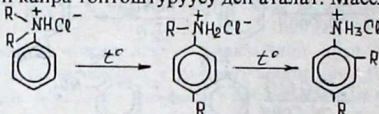
Нитроанилиндер боёк заттарды алууда колдонулат.

г) Үчүнчүлүк ариламиндердин п- көмүртект атомдорундагы суутектин атомдору начар электрофилдер менен конденсация реакциясына оной кирет. Начар электрофилдерге алифатикалык жана ароматикалык альдегиддер тиешелүү болуп, реакциянын натыйжасында ди- жана трифенилметандын туундулары пайда болот. Маселен:



Жогорудагыдай ди- жана трифенилметандардын амин туундулары дагы боёк заттарды алууда колдонулат.

д) Алкиларил-, диалкиларил- жана триалкилариламмонийлердин хлориддерин же бромиддерин туюк айнек идиштин ичинде 300-350°C га чейин ысытканда азоттун атомдорундагы алкил радикалдар ядронун о- жана п-абалдарына жылышып, адегенде о-жана п-анилиндер андан ары 2,4-диалкиланилин жана 2,4,6-триалкиланилин алынат. Бул процесс А.Гофман менен К.Марциустун кайра топтоштуруусу деп аталат. Маселен:



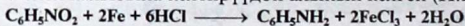
Гофман менен Марциустун кайра топтоштуруусунда бензолдун ядросуна үчтөн ашык алкил радикалын киргизүүгө болбойт.

Ариламиндердин практикада негиздүүлөрү төмөнкүлөр:

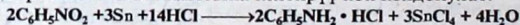
АНИЛИН — ариламиндердин эң жөнөкөйү жана практикада алардын эң маанилүүсү. Жаныдан даярдалган анилин сууда начар эрүүчү түссүз суюктук; бирок абадагы кычкылтек менен түсүн адегенде саргыч, андан ары күрөң түскө өзгөртөт. Анын буусу уулуу.

О.Унфердорбен 1826-жылы жаратылыштагы боёк зат болгон индигоду акиташ менен кургак буулантып айдоодон биринчи жолу анилинди бөлүп алган. Кийинчерээк ал 1834-жылы таш көмүрдүн чайырынын составында да табылган (Ф.Рунге). Аны 1842-жылы биринчи жолу синтетикалык жол менен Н.Н.Зинин нитробензолду калыбына келтирүүдөн алган (119 -бет).

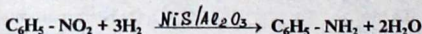
Кийинки жылдарга чейин өнөр жайларда анилин нитробензолду суюлтулган туз кислотасынын катышуусунда темирдин таарындылары менен калыбына келтирүүдөн алынып келген (Н.Бешан):



Лабораториялык шарттарда анилинди алуу, нитробензолду концентрацияланган туз кислотасынын катышуусунда металл түрүндөгү калай менен калыбына келтирүү көп колдонулат:



Азыркы кезде дүйнө жүзүндө 1 млн. тоннадан ашык анилин чыгарылат. Негизинен ал нитробензолду 200-300°C да, газ фаза-сында, катализатор катарында $\text{NiS} | \text{Al}_2\text{O}_3$ тү же $\text{Cu} | \text{SiO}_2$ ни колдо-нуп, суутектин молекуласы менен калыбына келтирүүдөн алынат:



Анилидин сульфат туздарынан башкалары сууда жакшы

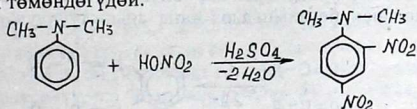
эрийт.

Анилин өнөр жайларда боёк, дары-дармек жана полимерлерди алууда, каучуктарды вулканизациялоо процессин ылдамдатууда ж.б. тармактарда кеңири колдонулат.

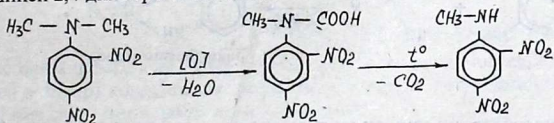
о-, м-, п-ТОЛИДИНДЕР — синтетикалык боёк заттарды алуудагы маанилүү продуктулар. Толидиндердин **о-** жана **п-**изомерлери анилин сыяктуу эле аларга туура келген нитротолуолдорду калыбына келтирүүдөн алынат.

ДИФЕНИЛАМИН кадимки шартта кристалл түрүндөгү зат. Ал антиоксиданттык касиетке ээ. Дифениламин ар түрдүү боёк заттарды синтездөөдө, полимерлерди кычкылдануудан коргоодо жана түтүнсүз дарыларды (мылтыктын) стабилдештирүүдө колдонулат.

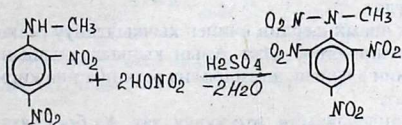
ДИМЕТИЛАНИЛИН — кадимки шартта суюктук. Диметиланилинди нитрлөөдө күчтүү жарылгыч заттардын бири болгон 2,4,6-тринитро-N-нитро-N-метиланилин (тетрил) алынат. Реакциянын схемасы төмөндөгүдөй:



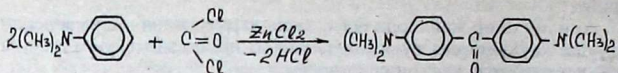
2,4-Динитро-N,N-диметиланилин дагы бир молекула азот кислотасы менен кычкылданып, анын декарбоксилдөө реакциясына киришинен 2,4-динитро-N-метиланилин пайда болот:



Пайда болгон затты андан ары нитрлөөдөн акыркы продукт тетрил алынат:



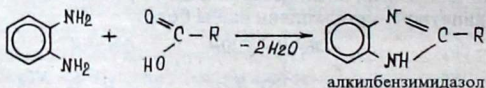
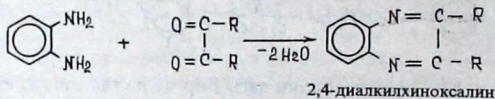
Диметиланилин хлордуу цинктин катышуусунда фосген менен конденсация реакциясына кирип, **п,п'**— диметиламинбензофенонду (Михлердин кетонун) пайда кылат:



Михлердин кетону айрым бир боёк заттарды синтездөөдө баштапкы продукт болуп эсептелет.

о-, м-, п-ФЕНИЛЕНДИАМИНДЕР — абада оңой кычкылдануучу түссүз кристаллдар. Фенилендиаминдердин о- жана п-изомерлери аларга туура келген нитроанилиндерди калыбына келтирүүдөн алынса, м-фенилидендиамин негизинен 1,3-динитробензолду туз кислотасынын катышуусунда темирдин таарындылары менен калыбына келтирүүдөн алынат.

Фенилендиаминдердин ичинен о-фенилендиамин ар түрдүү заттар менен конденсация реакцияларына оңой кирип, гетероциклдүү бирикмелерди пайда кылат. Маселен анын α-диальдегиддер, дикетондор жана альдегидкетондор менен конденсацияланышынан хиноксалин жана анын туундулары, карбон кислоталары менен конденсацияланышынан бензимидазол жана анын туундулары алынат:



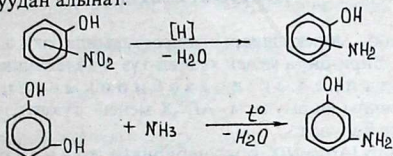
Диаминдердин ичинен эң туруктуусу — м-фенилендиамин. Ал уулуу зат. Негизинен боёк заттарды жана чайырларды синтездөөдө колдонулат.

Бардык диаминдердин ичинен кычкылдануу реакциясына п-фенилидендиамин оңой кирет. Анын кычкылданышынан 1,4-бензохинондиимин алынып, ал гидролиз реакциясына кирип, п-хинонду пайда кылат.

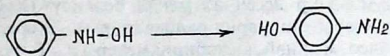
п-Фенилидендиамин өтө уулуу зат. Ал боёк заттарды алууда жана түстүү сүрөттөрдү чыгарууда колдонулат.

АМИНФЕНОЛДОР — бензолдун ядросунда амин жана гидроксид тобу бар бирикмелер. Алардын үч изомери (о-, м- жана п-) белгилүү.

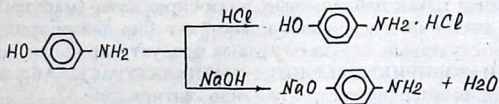
Аминфенолдор негизинен аларга туура келген нитрофенолдорду (о-, м- жана п-нитрофенолдорду) калыбына келтирүүдөн же эки атомдуу фенолдорду (маселен м-аминфенолду) аммиак менен кошуп ысытуудан алынат:



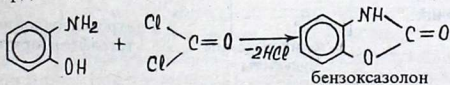
п-Аминфенолдор өнөр жайларда нитробензолду электрохимиялык метод менен калыбына келтирүүдөн пайда болгон фенолгидроксидаминди кайра топтоштуруудан алынат:



Аминфенолдор сууда жакшы эрүүчү кристаллдар. Алардын составында негиздүүлүк касиетке ээ болгон амин жана кислоталык касиетке ээ болгон гидроксид топтору болгондуктан аминфенолдор амфотердүү, б.а. алар кислоталар менен туздарды, щелочтор менен феноляттарды пайда кылат:



о-Аминфенол ар түрдүү заттар менен (маселен ангидрид, фосген ж.б.лар) конденсация реакциясына кирип, гетероциклдүү бирикмелерди оной пайда кылат. Маселен:



Аминфенолдор синтетикалык боёкторду өңүнө чыгарууда жана дары-дармек заттарды алууда колдонулат.

VIII БӨЛҮМ

АРОМАТИКАЛЫК ДИАЗОБИРИКМЕЛЕР ЖЕ ДИАЗОАРЕНДЕР

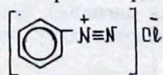
Аренддердин молекулаларынын составында эки азоттун атому болуп, алар бири-бири менен түздөн-түз байланышкан бирикмелер ароматикалык диазобирикмелер деп аталат. Алардын жалпы формуласы ArN_2X менен туюнтулуп, түзүлүшү боюнча экиге бөлүнөт:

а) Түзүлүшү $[Ar-N \equiv N]^+ X^-$ болгон бирикмелер диазоний туздары деп аталат ($X = Cl^-, Br^-, NO_3^-, HSO_4^-, BF_4^-$, ж.б. аниондор).

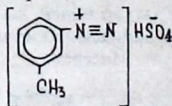
б) Молекуладагы эки азоттун атому тең үч валенттүү болуп, түзүлүшү $Ar-N=N-X$ менен туюнтулган бирикмелер жөн эле диазобирикмелер деген ат менен белгилүү ($X = OH$, кислоталардын калдыктары жана арил радикалдары). Эгерде $X =$ арил радикалдары болсо, мындай диазобирикмелер азобиррикмелер деп аталат. Жөн эле диазобирикмелерге диазогидраттар ($Ar-N=N-OH$) жана алардын туздары же диазотаттар (маселен, $Ar-N=N-ONa$), диазоцианиддер ($Ar-N=N-CN$), ароматикалык азобирикмелер ($Ar-N=N-Ar'$) ж.б. тиешелүү.

Бул эки класстагы бирикмелер жараталышы боюнча бири-бири менен тыкыс байланышып, диазобирикмелер (маселен азобоектор) диазоний туздарынан алынса, кээ бир диазобирикмелер диазоний туздарын алуудагы аралык продуктулар болуп эсептелет.

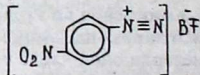
ДИАЗОБИРИКМЕЛЕРДИН НОМЕНКЛАТУРАСЫ. Айрым бир диазобирикмелердин аттары төмөндө келтирилген:



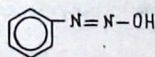
бензолдиазоний
хлориди



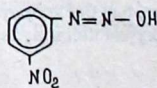
м-толилдиазоний
сульфаты



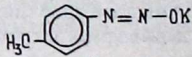
п-нитробензолдиазоний
тетрафторбораты



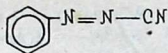
бензолдиазогидраты



м-нитробензолдиазо-
гидраты



калийдин п-то-
лилдиазотаты



бензолдиазоцианид

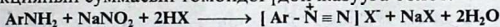
Диазобиримелердин ичинен практикада маанилүүсү diaзоний туздары.

ДИАЗОНИЙ ТУЗДАРЫ

Диазоний туздарын төмөндөгүдөй жолдор менен синтездөөгө болот:

а) Биринчилик ароматикалык аминдерге кислотанын чөйрөсүндө азоттуу кислотанын натрий тузун (натрийдин нитрити) таасир кылуудан diaзоний туздары алынат (П.Грисс).

Реакциянын суммасын төмөндөгүдөй жазууга болот:



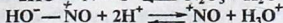
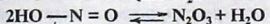
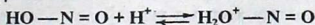
Бул реакция д и а з о т и р л ө ө деген ат менен белгилүү.

Diazоний туздары өтө туруксуз болуп, оңой эле ажырап кетет.

Ошондуктан реакцияны төмөнкү температурада ($-5-0^\circ\text{C}$) жүргүзүү керек.

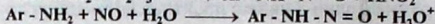
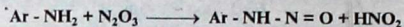
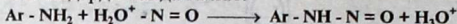
Практика жүзүндө diaзотирлөө реакциясы төмөндөгүдөй жүргүзүлөт: биринчилик арил аминдердин кислотадагы эритмесине реакциянын температурасы $0-5^\circ\text{C}$ дан жогору болбогондой кылып, аз-аздан натрийдин нитритин кошуу керек. Мындай шартта эритмедеги кислота туздун составынан таза азоттуу кислотаны бөлүп чыгарат. Реакция нормалдуу жүрүш үчүн 1 моль аминге жана 1 моль натрийдин нитритине 2,5 моль кислота алуу зарыл, анткени кислотанын 1 моль нитриттен азоттуу кислотаны бөлүп алууга, экинчиси diaзоний тузун пайда кылууга, ал эми калганы (0,5 моль) туруксуз болгон diaзоний тузун стабилдештирүүгө жумшалат.

Жогорудагы суммардык diaзотирлөө реакциясы жакындаштырылган гана реакция. Чындыгында diaзотирлөөчү агент болуп азоттуу кислотанын өзү эмес, андан пайда болгон реагенттер эсептелип, реакция бир нече баскычта жүрөт. Түздөн-түз diaзотирлөөчү реагенттерге протондошкон азоттуу кислота ($\text{H}_2\text{O}^+\text{—N=O}$), азоттуу ангидрид (N_2O_3), нитрозил иону (NO^+) жана хлордуу нитрозил (NOCl) тиешелүү:

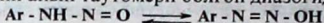


Реакциянын биринчи баскычында биринчилик аминдер жогорудагы diaзотирлөөчү реагенттердин ар бири менен туруксуз кел-

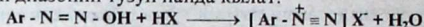
ген нитрозоаминдерди пайда кылат:



Реакциянын экинчи баскычында, биринчи баскычта пайда болгон нитрозоамин анын таутомери болгон диазогидратка айланат:

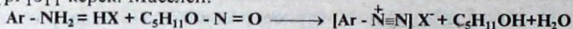


Диазогидрат реакциянын үчүнчү баскычында кислотанын таасири менен диазоний тузун пайда кылат:



Ушул метод менен диазоний туздарынын суудагы эритмеси алынат.

б) Кристалл түрүндөгү диазоний туздарын алуу үчүн диазотирлөө реакциясын кандайдыр бир органикалык эриткичтердин чөйрөсүндө (көпчүлүк учурларда муз сыяктуу уксус кислотасынын) азоттуу кислотанын эфирлери (амилнитрит же этилнитрит) менен жүргүзүү керек. Маселен:



в) Төмөнкү температурада (-80°C) фенилгидризиндин спирттеги эритмесине хлорду таасир кылуудан да катуу бензолдиазоний хлориди алынат:



ФИЗИКАЛЫК КАСИЕТТЕРИ. Таза диазоний туздары оңой жарылуучу кристалл түрүндөгү түссүз заттар. Алар абада күнүрттөнөт. Кристалл түрүндөгү арилдиазоний туздарынын борфториддеринен башкаларынын бардыгы ысытууда жана сүрүлүүдө жарылууга өтө жөндөмдүү; алардын ичинен нитраттары жана перхлораттары менен иштөө айрыкча этияттыкты талап кылат.

Арилдиазоний туздарынын борфториддеринен башкаларынын бардыгы сууда жакшы эрийт. Алардын суудагы эритмеси жарылууга анчейин коркунучтуу эмес, бирок алар дагы ысытууда оңой эле ажырап кетет.

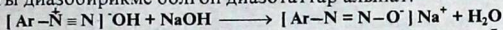
ХИМИЯЛЫК КАСИЕТТЕРИ. Ароматикалык диазоний туздары арендердин туундуларынын ичинен химиялык эң активдүү бирикмелер. Диазоний туздарынын жардамы менен арендердин өздөрүн жана дээрлик алардын бардык туундуларын синтездөөгө болот. Алар менен химиялык реакцияларды жүргүзүүдө туруксуз жана жарылууга өтө жөндөмдүү болгон кургак диазоний туздары эмес, алардын жаңыдан даярдалган суудагы эритмеси колдонулат.

Диазоний туздарынын эритмесине эквимолекулярдык сандагы щелочторду же күмүштүн нымдуу оксидин кошкондо диазоний

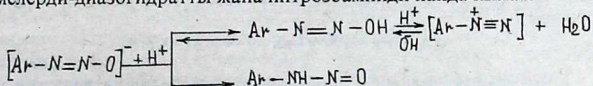
гидроксиди пайда болот:



Эгерде ушул эритменин чөйрөсүндө щелочтордун саны ашыгы менен болсо, диазоний гидроксиди изомерлөө реакциясына кирип, чыныгы диазобирикме болгон диазотаттар алынат:



Диазотаттар кислотанын чөйрөсүндө эки таутомердик бирик-мелерди-диазогидратты жана нитрозоаминди пайда кылат:

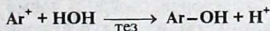
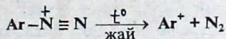


Арилнитрозоамин сууда начар эрип, чөкмөнү пайда кылса, диазогидрат кислотанын чөйрөсүндө акырындык менен диазоний тузуна айланат. Натыйжада диазобирикмелер эритмеде: кислотанын чөйрөсүндө катион ($[\text{Ar}-\overset{+}{\text{N}}\equiv\text{N}]$), щелочтун чөйрөсүндө анион ($\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{O}^-$) түрүндө жашайт.

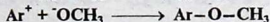
Булардан башка диазоний туздары баштапкы молекуладан азоттун молекуласын бөлүп чыгаруучу жана азоттун молекуласын бөлүп чыгарбай жүргөн эки түрдүү химиялык реакцияларга кирет. Төмөндө ушул реакциялар каралган.

1. ДИАЗОНИЙ ТУЗДАРЫНЫН АЗОТТУН МОЛЕКУЛАСЫН БӨЛҮП ЧЫГАРУУ МЕНЕН ЖҮРГӨН РЕАКЦИЯЛАРЫ.

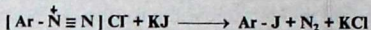
а) Кислотанын чөйрөсүндөгү диазоний туздарынын суудагы эритмесин кайнаганга чейин ысытканда азоттун молекуласы бөлүнүп чыгып, фенол алынат. Реакция фенол-катионду пайда кылып (Э.Льюис), $\text{S}_{\text{N}}1$ механизми менен жүрөт:



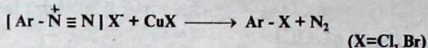
Бул реакцияда арендиазонийдин сульфат туздарын колдонуу ыңгайлуу, анткени башка кислоталардын туздарынан пайда болгон катион эң активдүү болгондуктан эритмедеги бардык аниондор (нуклеофилдер) менен реакцияга кирип, фенолдордон башка жардамчы продуктуларды да пайда кылат. Маселен баштапкы продукт катарында арендиазоний хлорид тузун колдонууда фенол менен катар төмөндөгүдөй схемада арилхлорид, реакциянын чөйрөсүнө метил спиртин кошсо, фенолдордун метил эфири пайда болот:



б) Арендиазонийхлоридине натрийдин же калийдин иодидин кошуу ысытуудан арилиодиддер алынат; бул арилиодиддерди алуудагы эң ыңгайлуу метод болуп эсептелинет:



в) Диазотопту хлордун жана бромдун атомдоруна орун алмаштыруу үчүн реакцияны бөлмө температурасында же бир аз ысытууда жаныдан даярдалган диазоний тузуна жездин (I) хлоридин жана бромидин кошуу менен жүргүзүү керек (Т.Зандмейердин реакциясы):

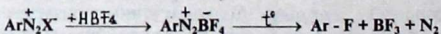


Ушул эле реакцияларды галогендүү суутектердин катышуусунда, майдаланган жездин (порошок түрүндөгү) жардамы менен да жүргүзүүгө болот (Л.Гаттермандын реакциясы).

Зандмейердин реакциясы боюнча [жездин (I) туздарынын катышуусунда] хлордуу жана бромдуу арендерден башка диазоний туздарына натрийдин нитритин, калийдин цианидин же жездин цианидин жана калийдин родонидин таасир кылуудан нитроарендерди, циандуу арендерди жана арендердин родониддерин синтездөөгө болот. Циандуу арендерди синтездөөдө адегенде эритмедеги диазоний тузун нейтралдаштырып, андан кийин цианиддерди кошуу зарыл. Эгерде чөйрөнү нейтралдаштырбаса реакциядан уулуу зат болгон циандуу суутек (HCN) көп бөлүнүп чыгат:



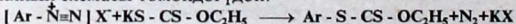
г) Диазотопту фтордун атомуна орун алмаштыруу үчүн диазоний тузунун эритмесине борфтордуу суутек кислотасын (40 % түү фтордуу суутек кислотасындагы бор кислотасы HBF_4) кошкондо арендиазонийдин борфториди (ArN_2BF_4) чөкмө түрүндө бөлүнүп чыгат. Чөкмөнү бөлүп алып, жууп, кургаткандан кийин аны ысытуу керек. Натыйжада төмөндөгүдөй схемада ажыроо реакциясы жүрүп, фтордуу арил алынат (Шимандын реакциясы):



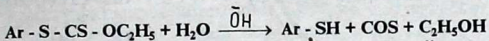
д) Диазоний тузуна калийдин бисульфидин (KHS) таасир кылуудан тиофенолдор алынат:



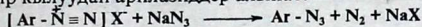
Калийдин бисульфидинин ордуна калийдин ксантогентин колдонууда тиофенолдор көбүрөөк алынат жана реакция оңой жүрөт. Реакциянын схемасы төмөндөгүдөй:



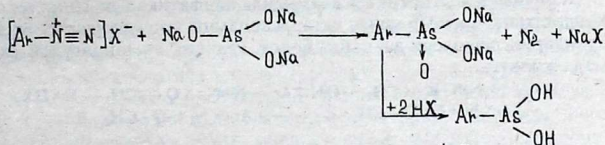
Алынган ксантогент эфирин щелочтордун чөйрөсүндө гидролиздөөдөн тиофенолдор пайда болот:



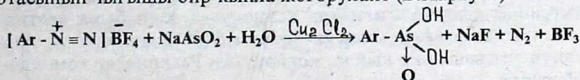
г) Катализаторсуз эле диазоний туздарына натрийдин азидин (NaN_3) таасир кылуудан арилазиддер алынат:



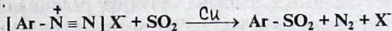
ж) Катализатор катарында жездин сульфатынын катышуусунда диазоний туздарына суюлтулган натрий арсенитин (Na_3AsO_3) таасир кылуудан ариларсин кислоталарынын натрий туздары, алардын минералдык кислоталар менен реакцияга киришинен ариларсин кислоталары пайда болот (X.Барттын реакциясы):



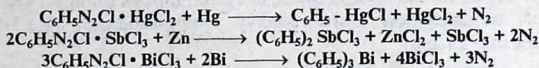
Арилдиазонийдин тетрафторборатынын ($\text{ArN}_2^+\text{BF}_4^-$) суспензиясына, катализатор катарында хлордуу жездин (I) катышуусунда натрийдин метаарсенитинин эритмесин кошуудан ариларсин кислотасынын чыгышы бир кыйла жогорулайт (B.Хартунг):



з) Катализатор катарында порошок түрүндөгү жезди колдонуп (Л.Гаттерман), диазоний туздарына күкүрттүү ангидридди (SO_2) таасир кылууда диазотоп сульфит кислотасынын калдыгы менен орун алмашат:

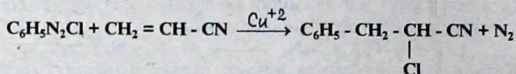
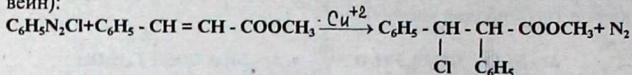


и) Хлордуу арилдиазоний тузу менен оор металлдардын хлоридинен (Hg, Sn, Sb, Bi) пайда болгон комплекстүү бирикмелердин ажырашынан металлорганикалык бирикмелердин алынышы А.Н.Несмеяновдун реакциясы деп аталат. Маселен сымап, сурьма жана висмут органикалык бирикмелердин алынышы:



к) Хлордуу фенолдиазоний тузу катализатор катарында жездин туздарынын катышуусунда карбоксил же нитрил топтору ме-

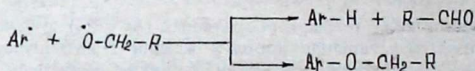
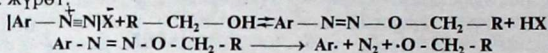
нен активдештирилген С-С кош байланышка кошулат (Х.Меер-вейн):



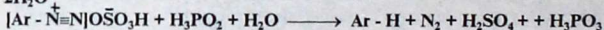
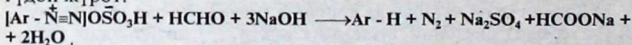
л) Диазоний туздарынын эритмесине кээ бир калыбына келтиргичтерди таасир кылуудан диазотоп суутектин атому менен орун алмашып, арендер алынат:



Калыбына келтиргичтер катарында алифатикалык спирттерди колдонгондо арендер менен катар жардамчы продуктулар түрүндө алкиларил эфирлери да пайда болот. Реакция төмөндөгүдөй схемада жүрөт:



Диазоний туздарын калыбына келтирүү үчүн щелочтордун эритмесиндеги формальдегид да колдонулат. Калыбына келтиргич катарында фосфорсымак кислотаны (H_3PO_2) колдонууда продуктунун чыгышы бир кыйла жогорулайт. Реакциялар төмөндөгүдөй жүрөт:

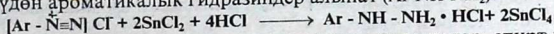


Диазоний туздарын калыбына келтирүү реакциялары көпчүлүк учурларда препаративдик максаттар менен арендердин белгилүү бир туундуларын алууда колдонулат. Маселен бензолго түздөнтүз бромду таасир кылууда (катализатордун катышуусунда) 1,3,5-трибромбензол алынбайт. Ал эми анилинге үч молекула бромду таасир кылууда 2,4,6-триброманилин алынат да (реакциясын 138-беттен карагыла), ага диазотирлөө реакциясын жүргүзүүдөн пайда болгон диазоний тузун жогорудагы методдордун бири менен калыбына келтирүүдөн симметриялуу трибромбензол (1,3,5-трибромбензол) алынат.

2. ДИАЗОНИЙ ТУЗДАРЫНЫН АЗОТТУН МОЛЕКУЛАСЫН БӨЛҮП ЧЫГАРБАЙ ЖҮРГӨН РЕАКЦИЯЛАРЫ

Диазоний туздарынын составынан азоттун молекуласын бөлүп чыгарбай жүргөн реакцияларга калыбына келүү, кычкылдануу, гидразондорду пайда кылуу жана азоайкалыштыруу реакциялары тиешелүү. Төмөндө ошол реакциялар каралган.

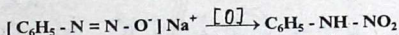
а) Жумшак шарттарда, маселен калайдын хлоридинин (II) туз кислотасындагы эритмеси же натрийдин сульфити, же уксус кислотасындагы цинктин чаңы менен диазоний туздарын калыбына келтирүүдөн ароматикалык гидразиндер алынат (Ar-NH-NH_2):



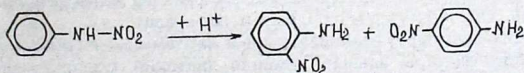
Ароматикалык гидразиндер өтө уулуу, сууда начар, спирт менен эфирде жакшы эрүүчү суюктуктар же катуу заттар. Алар калдык басымдын астында бир аз ажыроо менен кайнайт. Ароматикалык гидразиндер күчтүү негиздерге тиешелүү болуп, бир молекула кислоталар менен туруктуу туздарды пайда кылат.

Ароматикалык гидразиндердин ичинен практикада эң негиздүүсү фенилгидразин ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH-NH}_2$) болуп, өнөр жайларда көп санда чыгарылат. Ал $19,6^\circ\text{C}$ да балкып эрип, $243,5^\circ\text{C}$ да кайноочу кристалл. Фенилгидразин альдегиддер менен кетондорго эң жакшы реагент жана көп сандаган боёк, дары-дармек заттарды алуудагы баштапкы продукт.

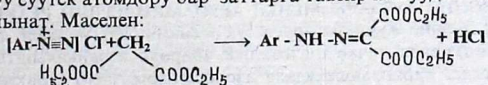
б) Диазобирикмелердин диазотаттарын чеберчилик менен кычкылдандырганда арилнитроамин пайда болот. Маселен натрийдин фенилдиазотатынан фенилнитроамин алынат:



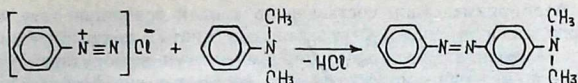
Алынган продукт кислотанын чөйрөсүндө кайра топтоштуруу реакциясына кирип, негизинен о- жана бир аз санда п-нитроанилинди пайда кылат:



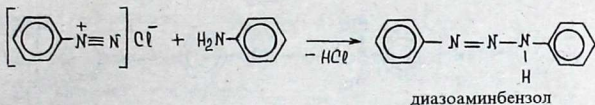
в) Диазоний туздарын малон эфирине ж.д.у.с. молекулада кыймылдуу суутек атомдору бар заттарга таасир кылуудан гидразондор алынат. Маселен:



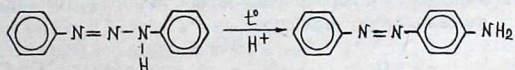
мезоксал кислотасынын
арилгидразон эфири



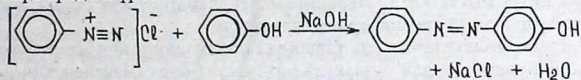
Диазоний туздары үчүнчүлүк аминдер гана эмес, биринчилик жана экинчилик аминдер менен да реакцияга кирет. Мындай учурларда көп анчейин туруктуу эмес диазоамин бирикмелери пайда болот. Реакция нейтралдуу же начар кислотанын чөйрөсүндө жүрөт. Маселен:



Алынган продуктуга минералдык кислоталарды кошуп ысытуудан молекуланын ичинен кайра топтоштуруу жүрүп, аминазобензол алынат:



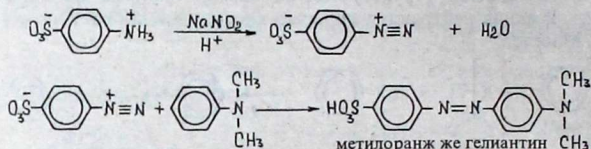
ДИАЗОНИЙ ТУЗДАРЫ МЕНЕН ФЕНОЛДОРДУН РЕАКЦИЯЛАРЫ. Диазоний туздары үчүнчүлүк аминдер менен реакцияга кирген сыяктуу эле фенолдор менен да азоткалыштыруу реакцияларына кирип, азобирикмелерди пайда кылат. Реакция начар щелочтун чөйрөсүндө жүрөт:



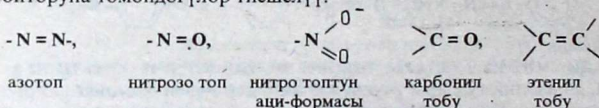
Реакцияны щелочтордун чөйрөсүндө жүргүзгөндө, жогоруда көрсөтүлгөндөй азоткалыштыруу реакциясына фенолду өзү эмес анын аниону ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$) катышат. Фенолго салыштырганда анын аниону электрофилди ядронун о- жана п-абалдарына алдаканча оңой багыттайт. Жогоруда алынган оксиазобензол саргыч түстөгү зат.

Ар түрдүү диазотирлөөчү аминдерди жана ар кандай функционалдык топтору бар аминдер менен фенолдорду колдонуп, азыркы мезгилде жүздөгөн ар башка түстөгү заттар синтезделинип алынган. Алардын көпчүлүгү сары, саргыч жана кызыл түстөгү бирикмелер.

Азобирикмелердин составына ар кандай функционалдуу топторду киргизүү менен түстүү заттардын сапатын жакшыртууга болот. Маселен алардын эрүү жөндөмдүүлүгүн жогорулатуу үчүн азобирикмелердин молекуларынын составына сульфо топту киргизүү керек. Ал үчүн сульфанил кислотасын (437-бетти карагыла) адегенде диазотирлеп, андан ары алынган диазоний тузун аминдер же фенолдор менен азоайкалыштыруу зарыл. Маселен:



Түстүү заттардын пайда болушу үчүн органикалык молекулалардын составында сөзсүз хромофорлор (гректин “chroma” — “түс” жана “phoros” — “алып жүрүү” деген сөзүнөн алынган) деп аталган атомдордун топтору болушу зарыл. Мындай атомдордун топторуна төмөндөгүлөр тиешелүү:



Бул топтордун бардыгынын заттарга түс берүү жөндөмдүүлүктөрү бирдей эмес, маселен молекуланын составында бирден эле азо же нитрозотоп болсо, мындай молекулалар түстүү болот, б.а. бул топтор күчтүү хромофорлорго тиешелүү.

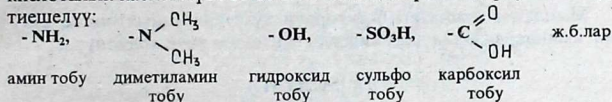
Ал эми молекуланын составында бирден карбонил же этинил топтору болсо, мындай молекулалар түссүз болот (маселен монокетондор менен этилен углеводороддору түссүз заттар), б.а. карбонил жана этинил топтору начар хромофорлорго тиешелүү. Заттар түстүү болуш үчүн бир эле молекуланын составында начар хромофор топторунан бир нечеси болушу зарыл. Маселен хинондор жа-

на молекулада хиноид ядролору ($=\text{C}_6\text{H}_4=$) бар бирикмелер түстүү заттар.

Хиноид ядросу татаал хромофор топторуна тиешелүү. Маселен п-хинондун $\text{O}=\text{C}_6\text{H}_4=\text{O}$ төрт хромофор: эки карбонил жа-

на эки этинил топтору бар.

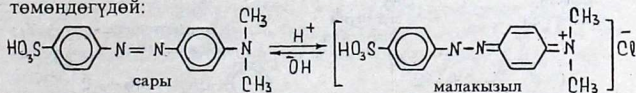
Түстүү заттардан боёкторду алуу үчүн алардын составында хромофор топторунан башка да молекулаларга өздөрү түс бербеген, бирок хромофор топторунан пайда болгон түстөрдү күчөткөн жана тереңдеткен атомдордун топторунун болушу да зарыл. Мындай топтор ауксохромдор (гректин “аухаео” - “көбөйтүү” деген сөзүнөн алынган) деп аталат. Ауксохромдорго негиздүүлүк же кислоталык касиеттерге ээ болгон төмөндөгү атомдордун топтору тиешелүү:



Бир эле молекулада хромофор жана ауксохром топтору бар бирикмелер боёк заттары деп аталат. Ауксохром топтору боёктор менен боёлуучу заттардын ортосунда туздар сыяктуу бирикмелерди пайда кылат жана да боёктордун кездемелерге сиңишине, аларга ар түрдүү түстөрдү берүүгө жардам берет.

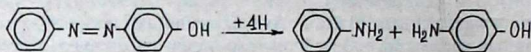
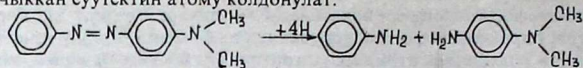
Эгерде боёк заттардын молекулаларындагы ауксохромдордо негиздүүлүк касиеттерге ээ болгон топтор [маселен - $N(CH_3)_2$] көбүрөөк болсо негиздүү, кислоталык касиетке ээ болгон топтор (маселен - OH) көбүрөөк болсо кислота боёктору деп аталат.

Азобоёктордун түстөрү реакциянын чөйрөсүнө көз каранды болуп, рНтын өзгөрүшү менен алардын түстөрү да өзгөрөт. Маселен жогорудагы алынган метилоранж (гелиантин) нейтралдуу жана щелочтордун чөйрөсүндө сары түстө болсо, кислотанын чөйрөсүндө малакызыл түстө болот, анткени сары түстөгү метилоранж кислотанын чөйрөсүндө молекуласынын азотобуна протонду кошуп алып, бензолдун ядросу хиноид түзүлүшүнө айланат. Демек, кислотанын чөйрөсүндө метилоранждын молекуласындагы хромофордук азотобу жоголуп, жаңы экинчи хромофордук хиноид ядросу пайда болуп, молекула түсүн өзгөртөт. Щелочтордун чөйрөсүндө малакызыл метилоранж кайра сары түстөгү метилоранжга айланат, б.а. реакция кайталанма болот. Бул реакциянын схемасы төмөндөгүдөй:



Азобоёкторду калыбына келтирүүдөн (күчтүү калыбына келтиргичтер менен) кош байланыштуу N-N тобу үзүлүп, аминдер менен аминфенолдордун аралашмасы алынат. Калыбына келтиргич катарында көпчүлүк учурларда молекуладан жаныдан бөлүнүп

чыккан суутектин атому колдонулат:



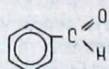
Мындай реакциялар боёктордун түзүлүшүн аныктоо же кээ бир аминдерди жана диаминдерди синтездөө үчүн колдонулат.

IX БӨЛҮМ

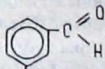
АРОМАТИКАЛЫК АЛЬДЕГИДДЕР ЖАНА КЕТОНОДОР

(АРОМАТИКАЛЫК ОКСОБИРИКМЕЛЕР)

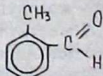
Алифатикалык оксобирикмелер сыяктуу эле молекулада карбонил тобу (>C=O) бар арендердин туундулары ароматикалык оксобирикмелер же ароматикалык альдегиддер менен кетондор болуп эсептелет. Ароматикалык оксобирикмелерде карбонил тобу бензолдун ядросу менен түздөн-түз байланышат же ядронун капталдарындагы чынжырчаларда жайланышат. Карбонил тобу бензолдун ядросу менен түздөн-түз байланышкан ароматикалык альдегиддердин аттары аларды кычкылдандырганда пайда болгон ароматикалык кислоталардын аттарынан алынса, карбонил тобу ядронун капталдарындагы чынжырчаларда жайланышкан альдегиддердин аттары чынжырчадагы суутектин атому арил радикалдары менен орун алмашкан алифатикалык альдегиддердин аттарынан алынат. Маселен:



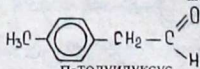
бензой альдегиди



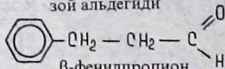
м-толуил-альдегиди



2,5-диметилбензой альдегиди



п-толуилуксус альдегиди

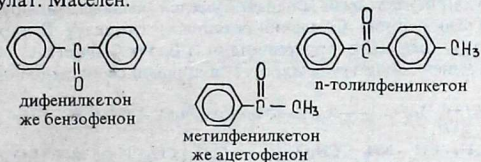


β-фенилпропион альдегиди

Ароматикалык кетондор карбонил тобу менен байланышып турган радикалдардын мүнөзүнө жараша таза ароматикалык жана майлуу-ароматикалык кетондор болуп экиге бөлүнөт. Эгерде кар-

бонил тобундагы бош турган валенттүүлүктөрдүн экөө тең арил радикалдары менен байланышса таза ароматикалык, бирөө алифатикалык, экинчиси арил радикалдары менен байланышса, майлуу-ароматикалык кетондор деп аталат.

Ароматикалык кетондордун аттарын атоодо рационалдык жана кээ бир жөнөкөйлөрү үчүн тривиалдык номенклатуралар колдонулат. Маселен:

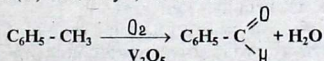


А. АРОМАТИКАЛЫК АЛЬДЕГИДДЕР

Жогоруда көрсөтүлгөн эки түрдүү ароматикалык альдегиддердин бири, б.а. карбонил тобу ароматикалык ядронун капталдарындагы чынжырчаларда жайланышкан ароматикалык альдегиддер алыныштары жана касиеттери боюнча алифатикалык альдегиддерден практика жүзүндө айырмаланбайт. Ошондуктан төмөндө негизинен карбонил тобу ядро менен түздөн-түз байланышкан альдегиддердин алыныштары жана алардын касиеттери жөнүндө токтолобуз.

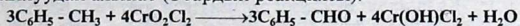
АЛЬДЕГИДДЕРДИН АЛЫНЫШЫ. Ароматикалык альдегиддерди төмөндөгүдөй жолдор менен алууга болот.

а) Ароматикалык альдегиддер, алардын ичинен альдегиддердин эн жөнөкөйү болгон бензой альдегиди (бензальдегид) толуолду ар түрдүү кычкылдандыргычтар менен кычкылдандыруудан алынат. Кычкылдандыруу реакциясын катализатор катарында ванадийдин оксидин (V) колдонуп, кычкылтек менен жүргүзүү перспективдүү:



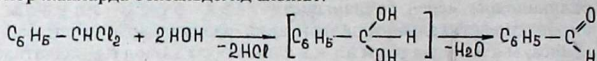
Ушундай эле реакцияларды күкүрт кислотасынын катышуусунда, уксус ангидридиндеги хромдун оксиди же 40°C да, 65 % түү күкүрт кислотасындагы марганецтин оксиди менен да жүргүзүүгө болот.

Лабораторияда бензальдегид толуолго хлордуу хромилди таасир кылуудан алынат (Этардын реакциясы):

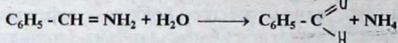
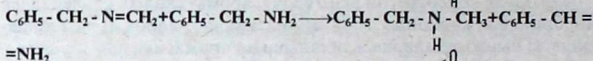
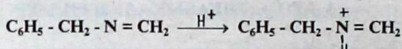
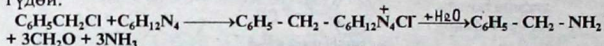


б) Хлордуу бензилиденди ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-CHCl}_2$) акиташтын катышуусунда же суюлтулган күкүрт кислотасы менен гидролиздөөдөн

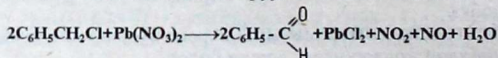
өнөр жайларда бензальдегид алынат:



в) Хлордуу бензилди ар түрдүү кычкылдандыргычтар менен кычкылдандыруу жана гидролиздөөдөн же түздөн-түз эле кычкылдандыруудан бензальдегид алынат. Маселен кычкылдандыруу — гидролиз реакциясына Сомленин реакциясы тиешелүү. Бул реакция хлордуу бензилди уротрипиндин (I бөлүк 200-бет) суудагы эритмеси менен кайнатууда жүрөт. Реакциянын схемасы төмөндөгүдөй:

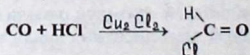


Хлордуу бензилди коргошундун же жездин нитратынын суудагы эритмеси менен кычкылдандыруудан эле бензальдегид алынат:

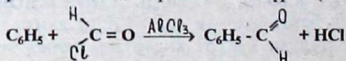


г) Ароматикалык углеводороддорго хлордуу алюминийдин жана бир аз сандагы хлордуу жездин (I) катышуусунда көмүртектин оксиди менен газ түрүндөгү хлордуу суутектин аралашмасын таасир кылуудан ароматикалык альдегиддер алынат (Гаттерман-Кохтун синтези). Бул синтез ароматикалык альдегиддерди алуудагы спецификалык метод болуп эсептелет.

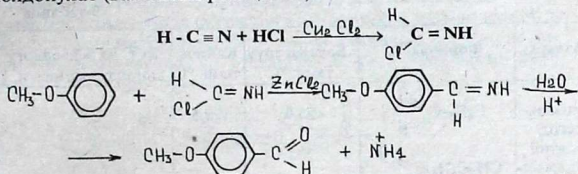
Гаттерман-Кохтун реакциясынын биринчи баскычында хлордуу жездин катышуусунда көмүртектин оксиди менен хлордуу суутек реакцияга кирип, кумурска кислотасынын хлорангидридин пайда-кылат:



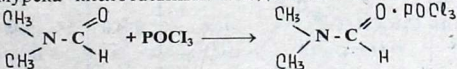
Реакциянын экинчи баскычында ароматикалык углеводороддор менен кислотанын хлорангидридинин ортосунда кадимки эле Фриделдин-Крафтстын ацилдөө реакциясы жүрөт (46-бетти карагыла):



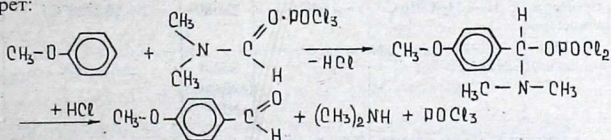
Фенолго жана анын жөнөкөй эфирлерине альдегид тобун киргизүү үчүн Гаттермандын варианты, б.а. Гаттерман-Кохтун реакциясындагы көмүртектин оксидинин ордуна синил кислотасы, катализатор катарында хлордуу алюминийдин ордуна хлордуу цинк колдонулат (К.Гештин реакциясы):



Ушундай альдегиддерди А.Вильсмейердин методу менен да алууга болот. Ал үчүн, маселен фенолдун жөнөкөй эфирлерине фосфордун хлороксидинин (POCl_3) катышуусунда, кумурска кислотасынын диметиламиндин таасир кылуу керек. Фосфордун хлороксиди кумурска кислотасынын амиди менен комплексти пайда кылат:

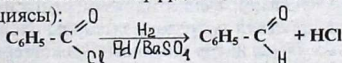


Пайда болгон комплекс фенолдун эфирлери менен реакцияга кирет:



Бул реакцияда жөнөкөй эфирлердин п-изомери алынат. Ал эми о-изомерлерин алуу үчүн Реймердин-Тимандын реакциясы колдонулат (98 - 99 -беттерди карагыла).

д) Карбон кислоталарынын туундуларын, маселен хлордуу бензоилди барийдин сульфатындагы палладийдин катышуусунда суутек менен калыбына келтирүүдөн бензальдегид алынат (Розенмунддун реакциясы):



е) Жогорудагы методдордон тышкары ароматикалык альдегиддерди алууда майлар катарындагы альдегиддерди алуудагы методдор дагы колдонулат. Маселен биринчилик ароматикалык спирттерди чеберчилик менен кычкылдандыруу, магнийорганикалык бирикмелердин жардамы менен синтездөө ж.б.лар.

ФИЗИКАЛЫК КАСИЕТТЕРИ. Ароматикалык альдегиддердин көпчүлүгү сууда эрибеген, жагымдуу ачуу бадам майынын жыты бар суюктуктар. Карбонил тобу ядродон алыстаган сайын алардын жыты кескин боло баштайт. Айрым бир ароматикалык альдегиддердин физикалык касиеттери 9-таблицада келтирилген.

9-таблица

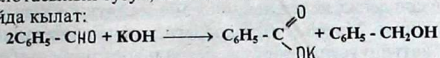
Аттары	Формуласы	Балкып эрүү темп. °С	Кайноо темп. °С	25°С да бензолдогу диполдук моменти, D
Бензальдегид	$C_6H_5-C \begin{matrix} =O \\ \diagdown \\ H \end{matrix}$	-25,0	179,5	2,75
Толуил альдегиддери	$CH_3C_6H_4-C \begin{matrix} =O \\ \diagdown \\ H \end{matrix}$			
	о-		196,0	
	м-		199,0	
	п-		205,0	3,30
Фенилуксус альдегиди (2-фенилэтаналь)	$C_6H_5CH_2-C \begin{matrix} =O \\ \diagdown \\ H \end{matrix}$	-10,6	194,0	2,48 (20°С)
β-Фенилпропион альдегиди	$C_6H_5-CH_2-CH_2-C \begin{matrix} O \\ \\ H \end{matrix}$	+47,0	280,0	2,31 (20°С)
Корич альдегиди	$C_6H_5-CH=CH-C \begin{matrix} =O \\ \diagdown \\ H \end{matrix}$	-7,5	252,0 (ажыроо менен)	3,71 (18°С)

ХИМИЯЛЫК КАСИЕТТЕРИ. Ароматикалык альдегиддер көпчүлүк химиялык касиеттери боюнча майлар катарындагы альдегиддер сыяктуу эле реакцияларга кирет. Маселен алар ар түрдүү кычкылдандыргычтар менен молекуладагы көмүртектин санын өзгөртпөй, кислоталарга чейин кычкылданат. Синил кислотасын, натрийдин гидросульфитин, Гриньярдын реактивдердин кошуп алат жана гидроксидамин, фенилгидразин, семикарбазид менен реакцияга кирип, кристалл түрүндөгү заттарды пайда кылат.

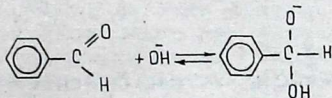
Ароматикалык альдегиддер химиялык касиеттери боюнча майлар катарындагы альдегиддерден өзгөчөрөөк мүнөздөгү реакциялары менен да айырмаланат. Аларга маселен төмөндөгүлөр тиешелүү:

а) Концентрацияланган щелочтордун катышуусунда (маселен 60% түү КОНтын суудагы эритмесинин) эки молекула бензальде-

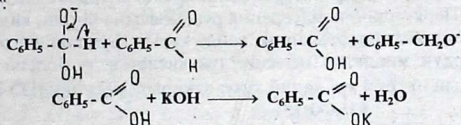
гид Каннищаронун реакциясына кирип, бири кычкылданып бензой кислотасынын тузун, экинчиси калыбына келип, бензил спиртин пайда кылат:



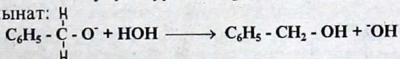
Бул реакция карбонил тобунун α -көмүртект атому жок же ал көмүртектин атомдорунда суутектин атомдору жок майлар катарындагы альдегиддердин бири-бири менен реакцияга киришине окшош экендиги көрүнүп турат (I бөлүк, 207-бет). Реакциянын механизми:



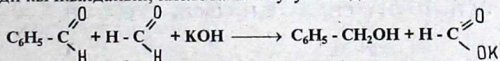
Бул анион экинчи молекула альдегид менен реакцияга кирип, гидрид ионду (H) бөлүп чыгарып, туруктуу болгон кислотаны, ал щелочь менен реакцияга кирип, тузду пайда кылса, экинчи молекула гидрид ионду кошуп алып, спирттин анионун пайда кылат:



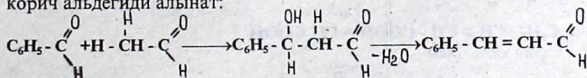
Спирттин анионунун суу менен реакцияга киришинен бензил спирти алынат:



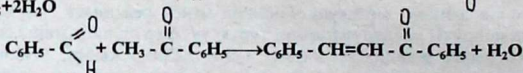
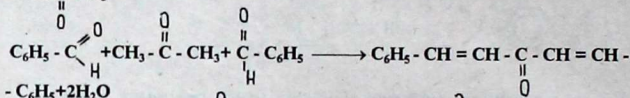
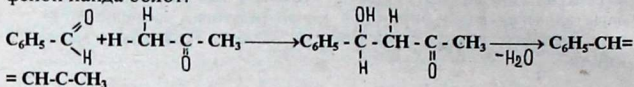
Жогорудагыдай эле шартта бензальдегидге кумурска альдегидин кошуп ысытканда, ал калыбына келип спиртти, кумурска альдегиди кычкылданып, кислотанын тузун пайда кылат:



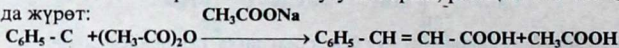
б) Ароматикалык альдегиддер (бензальдегид) майлар катарында альдегиддер менен альдолдук жана кротондук конденсация реакциясына оңой эле кирип (щелочтордун катышуусунда), каныкпаган ароматикалык альдегиддерди пайда кылат (Клайзендин конденсациясы). Маселен бензальдегид менен уксус альдегидинен корич альдегиди алынат:



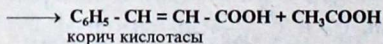
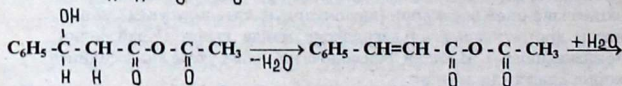
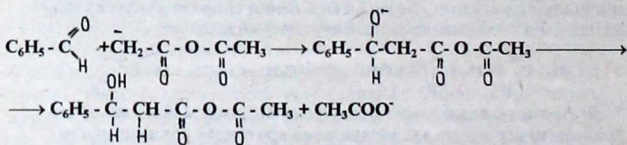
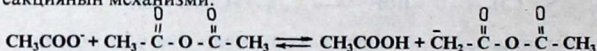
Клайзендин конденсациясына суюлтулган щелочтордун катышуусунда бензальдегид менен ацетон жана майлуу-ароматикалык кетондор да кирет. Маселен бензальдегид менен ацетондон, реагенттердин катышуусуна жараша, бензальацетон же дибензальацетон, ал эми бензальдегид менен ацетофенондон бензальацетофенон пайда болот:



Бензальдегид майлар катарындагы кислоталардын ангидриддери менен Перкиндин конденсация реакциясына кирип, каныкпаган ароматикалык кислоталарды пайда кылат. Бул конденсацияда катализатордун милдетин негиздүүлүк касиетке ээ болгон уксус кислотасынын натрий же калий тузу аткарып, реакция 175-180°C да жүрөт:

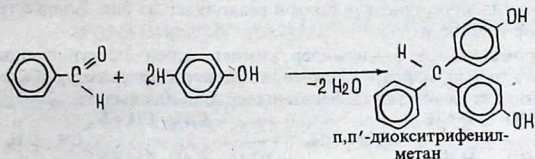


Реакциянын механизми:



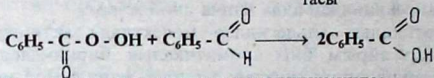
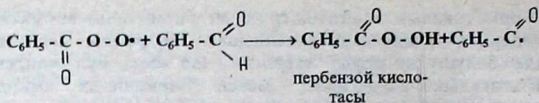
Ароматикалык альдегиддер менен биринчилик ароматикалык аминдердин конденсацияланышынан Шиффтин негиздеринин пайда болушу жогоруда каралган (135 -бет). Бул конденсация алифатикалык альдегиддер менен биринчилик аминдердин ортосундагы реакциядан алда канча оңой жүрөт.

г) Ароматикалык альдегиддер молекулада активдүү суутек атомдору бар айрым бир ароматикалык бирикмелер, маселен үчүнчүлүк майлуу-ароматикалык аминдер жана фенол менен конденсация реакциясына кирет. Реакциянын натыйжасында трифенилметандын туундулары пайда болот. Алардан өнөр жайларда боёк заттары алынат (үчүнчүлүк майлуу-ароматикалык амин менен бензальдегиддин конденсация реакциясы 139 -бетте келтирилген). Фенол менен бензальдегиддин конденсацияланышы:

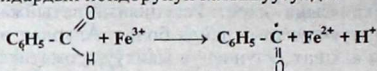


д) Майлар катарындагы альдегиддерге салыштырганда ароматикалык альдегиддер (маселен бензальдегид) өтө оңой, б.а. өзүнөн өзү эле абадагы кычкылтек менен кычкылданып, кислоталарды пайда кылат. Жарыктын же темир, марганец ж.д.у.с. өткөөл металлдардын туздарынын катышуусунда мындай реакциялардын ылдамдыгы айрыкча жогорулайт. Ал эми альдегидге бир аз санда ингибиторлорду кошкондо, алар реакциянын жүрүшүн токтотот. Демек, кычкылдануу реакциясы чынжырлашкан уланма механизм менен жүрөт. Маселен жарыктын таасири менен жүргөн реакциянын механизми:





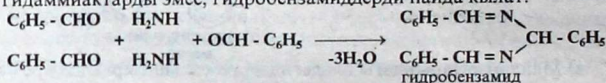
Ал эми металлдардын иондорунун катышуусунда:



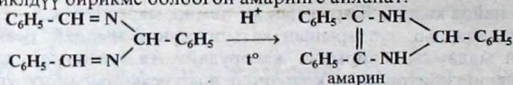
Реакциянын андан ары жүрүшү жарыктын таасири менен пайда болгон бензоил радикалыныкы сыяктуу эле.

Жогорудагы реакциялардан тышкары жалгыз гана ароматикалык альдегиддерге мүнөздүү болгон реакциялар да бар. Аларга төмөнкүлөр тиешелүү:

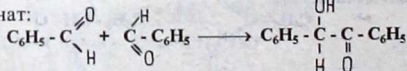
а) Ароматикалык альдегиддер аммиак менен 3:2 катышында реакцияга кирип, майлар катарында альдегиддер сыяктуу альдегидаммиактарды эмес, гидробензамиддерди пайда кылат:



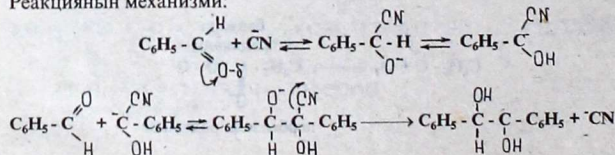
Кислотанын катышуусунда гидробензамидди ысытканда ал гетероциклдүү бирикме болбогон амаринге айланат:



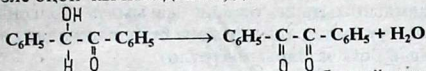
б) Ароматикалык альдегиддер циандуу калийдин катышуусунда бензоиндик конденсация реакциясына кирет (Зинин Н.Н.). Маселен бензальдегиддин конденсацияланышынан бензоин алынат:



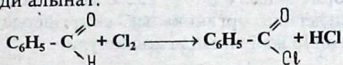
Реакциянын механизми:



Бензоин өтө эле оңой кычкылданып, дикетон бензилди пайда кылат:



в) Бензальдегидге хлорду таасир кылуудан бензой кислотасынын хлорангидриди алынат:

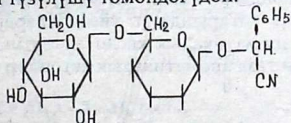


г) Ароматикалык альдегиддер майлар катарындагы альдегиддерден айырмаланып, полимерлөө реакциясына кирбейт.

д) Альдегид тобу экинчи тектеги орун алмашкан атомдордун топторуна тиешелүү болуп, ядродо орун алмашуучу экинчи электрофилдүү атомдорду жана атомдордун топторун ядронун м-абалына багыттайт.

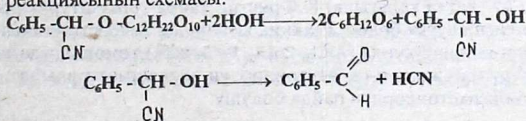
АРОМАТИКАЛЫК АЛЬДЕГИДДЕРДИН КЭЭ БИРЛЕРИ

Ароматикалык альдегиддердин эң жөнөкөйү жана практикада маанилүүсү — бензальдегид. Ал жаратылышта аминдгликозиди түрүндө ачуу бадам майынын, алчанын, өрүктүн (абрикостун), шабдалынын ж.б. жемиштердин составында кезигет. Аминдгликозидин түзүлүшү төмөндөгүдөй:



Аминдгликозид — даамы бир аз ачуу, ысык суу менен ысык спиртке жакшы, муздак суу менен муздак спиртке кыйынчылыкта эрүүчү кристалл. Ал оптикалык активдүү: $[\alpha]_D^{20} = -39,7^\circ$.

Аминдгликозидди кээ бир ферменттердин жардамы менен же кислоталардын катышуусунда гидролиздөөдөн бензальдегид алынат. Маселен аны ферменттердин жардамы менен гидролиздегенде ал адегенде эки молекула глюкозага жана бензальдегидциангидринге, андан ары бензальдегид менен синил кислотасына ажырайт. Гидролиз реакциясынын схемасы:



Бензальдегид 179,5°С да кайноочу түссүз суюктук. Анын жыты ачуу бадамдын жытына окшош жагымдуу болгондуктан андан жыпар жыттуу заттар алынат жана бензальдегидден өнөр жайларда ар кандай боёк заттары өндүрүлөт.

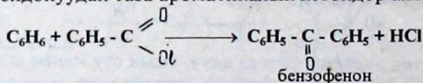
Ароматикалык каныкпаган альдегиддердин практикада маанилүүсү — корич альдегиди. Ал 252°С да кайноочу суюктук.

Корич альдегиди органикалык синтездерде жана негизинен парфюмерия өнөр жайларында колдонулат.

Б. АРОМАТИКАЛЫК КЕТОНДОР

КЕТОНДОРДУ АЛУУ. Ароматикалык кетондордун эки түрүн тең (таза жана майлуу-ароматикалык кетондор) алуу көпчүлүк учурларда майлар катарындагы кетондорду алууга эле окшош. Маселен аларды экинчилик спирттерди кычкылдандыруу же геминалдык диалогендүү бирикмелерди гидролиздөө, же ароматикалык нитрилдерге Гриньярдын реактивдерин таасир кылуу менен алууга болот. Булардан башка ароматикалык кетондорду алуунун спецификалык жолдору да бар. Аларга төмөнкүлөр тиешелүү:

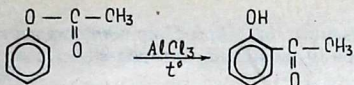
а) Ароматикалык кетондорду синтездөөнүн эң негизги методу болуп, ароматикалык углеводороддорду Фриделдин-Крафтстын реакциясы боюнча ацилдөө эсептелет (майлар катарындагы кислоталардын хлорангидриддери менен бензолду ацилдөө 46 -бетте келтирилген). Майлар катарындагы кислоталардын хлорангидриддеринин ордуна ароматикалык кислоталардын хлорангидриддерин колдонуудан таза ароматикалык кетондор алынат:



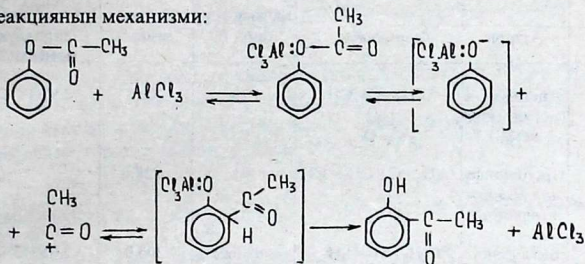
Бул реакциянын механизми ароматикалык углеводороддорду майлар катарындагы кислоталардын хлорангидриддери менен ацилдөөгө окшош (46 -бет).

б) Фенолкетондордун алынышы 96 -бетте келтирилген.

Мындан башка фенолкетондорду фенолдордун татаал эфирлерин (97 -бетти карагыла) К.Фристин кайра топтоштуруу реакциясы менен алууга болот. Реакция ысытууда, Льюистин кислоталарынын катышуусунда (AlCl₃, ZnCl₂, FeCl₃ ж.б.) төмөндөгүдөй схемада жүрүп, о- жана п-оксикетондордун аралашмасы алынат. Маселен о-оксикетондордун пайда болушу:

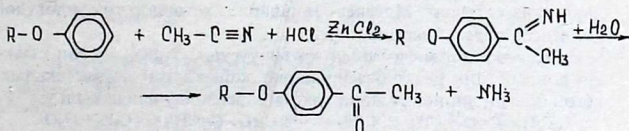


Реакциянын механизми:



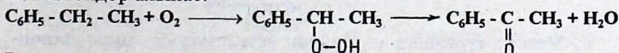
Фристин кайра топтоштуруу реакциясынын белгилүү бир этабында ацил катион эркин болуп, андан ары кадимки эле Фриделдин-Крафтстын реакциясы жүрөт экен. Демек, бул кайра топтоштуруу Фриделдин-Крафтстын реакциясынын бир түрү.

Фенолдорго же алардын жөнөкөй эфирлерине органикалык нитрилдер менен хлордуу суутекти таасир кылуудан да ароматикалык кетондор алынат (К.Гештин реакциясы):



Бул реакция ароматикалык альдегиддерди алуудагы Гаттермандын реакциясынын бир түрү (159 -бет).

в) Суюк этилбензолду жана анын гомологдорун марганецтин же кобальттын туздарынын катышуусунда абадагы кычкылтек менен кычкылдандыруудан гидропероксиддер, алардын ажырашынан кетондор алынат:



Реакция чынжырлашкан уланма механизм менен жүрөт.

ФИЗИКАЛЫК КАСИЕТТЕРИ. Ароматикалык кетондор — сууда эрибеген, ар түрдүү гүлдөрдүн жыты жыттанган суюк же катуу заттар.

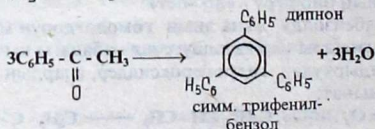
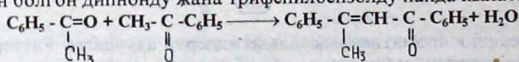
Практикада мааниси бар айрым бир кетондордун кээ бир физикалык касиеттери 10-таблицада келтирилген.

10-таблица

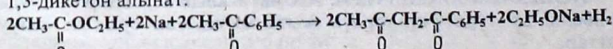
Аттары	Формуласы	Балкып эрүү темп, °С	Кайноо темп, °С	Бензолдогу диполдук моменти, D
Ацетофенон (метилфенил-кетон)	$C_6H_5 - C(=O) - CH_3$	20	202,3	2,97(18°C)
Пропионфенон (фенил-этилкетон)	$C_6H_5 - C(=O) - CH_2 - CH_3$	21	218,0	
Бензофенон (дифенил-кетон)	$C_6H_5 - C(=O) - C_6H_5$	49 (α-) 27 (β-)	306,0	2,95 (13°C)

ХИМИЯЛЫК КАСИЕТТЕРИ. Таза ароматикалык кетондор майлар катарындагы кетондорго салыштырганда реакцияга азыраак жөндөмдүү, маселен алар натрийдин бисульфитин кошуп албайт. Ал эми майлуу-ароматикалык кетондор майлар катарындагы кетондор кирген реагенттердин дээрлик бардыгы менен реакцияга кирет, бирок конденсация реакцияларына алардын алкил радикалдары гана катышат. Маселен алкиларил кетондор төмөндөгүдөй конденсация реакциясына кирет:

а) Ацетофенон кислотанын катышуусунда (H_2SO_4) ацетон сыяктуу конденсация реакциясына кирип, каныкпаган ароматикалык кетон болгон дипнонду жана трифенилбензолду пайда кылат:

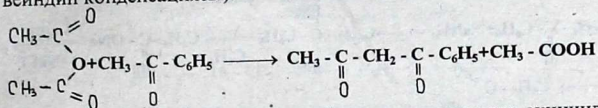


б) Металл түрүндөгү натрийдин катышуусунда ацетофенондун татаал эфирлер менен конденсация реакциясына киришинен 1,3-дикетон алынат:

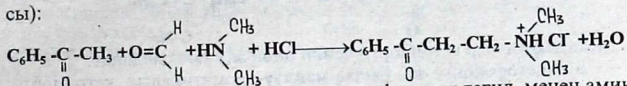


Ушундай эле продукт фтордуу бордун катышуусунда ацетофенон

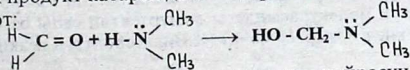
менен уксус кислотасынын ангидридинен да пайда болот (Х.Меер-вейндин конденсациясы):



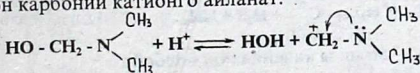
в) Формальдегиддин, аминдин (көпчүлүк учурларда экинчилик аминдер) жана туз кислотасынын аралашмасын ацетофенонго таасир кылганда анын α -суутек атому моноалкил же диалкил-аминметил топтору менен орун алмашат (К.Маннихтин реакциясы):



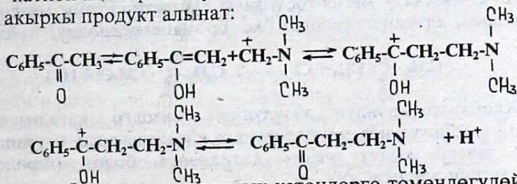
Маннихтин реакциясында адегенде формальдегид менен аминдерден аралык продукт катарында аминдердин метилол туундулары пайда болот:



Пайда болгон аралык продукт кислотанын чөйрөсүндө азоттун атомундагы бош кош электрондордун жылышы менен туруктуу болгон карбоний катионго айланат:

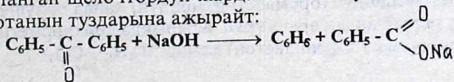


Бул катион ацетофенондун енолдук формасы менен реакцияга кирип, акыркы продукт алынат:

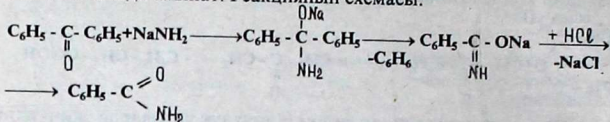


Булардан башка ароматикалык кетондорго төмөндөгүдөй спецификалык реакциялар мүнөздүү:

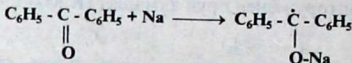
а) Таза ароматикалык кетондор жогорку температурада концентрацияланган щелочтордун жардамы менен углеводороддорго жана кислотанын туздарына ажырайт:



Ушул сыяктуу эле ажыроо натрийдин амиди менен да жүрүп, реакциянын натыйжасында ароматикалык углеводород жана кислотанын амиди алынат. Реакциянын схемасы:

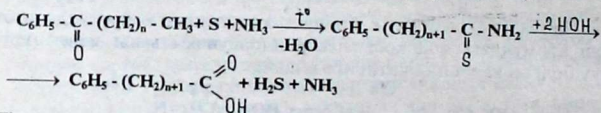


б) Таза ароматикалык кетондор щелочтуу металлдарды кошуп алып, металлкетилдер деп аталган терең түстүү эркин радикалдарды пайда кылат:



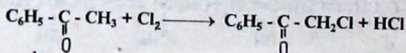
Металлкетилдер кетондорго чейин оңой эле кычкылданат.

в) Ацетофенонго же башка майлуу-ароматикалык кетондорго жогорку температурада полисульфиддин (аммонийдин сульфидиндеги күкүрттүн эритмеси) суудагы эритмесин таасир кылганда, кетондордун молекуласындагы көмүртектин саны өзгөрбөгөн арилкарбон кислоталары алынат (К. Вильгеродттун реакциясы):

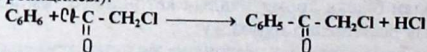


Продуктунун чыгышы анчейин көп болбойт.

г) Ацетофенонго хлорду (же бромду) таасир кылганда хлор (же бром) кыймылдуу метил тобундагы суутектин атому менен орун алмашып, хлорацетофенонду (же бромацетофенонду) пайда кылат:

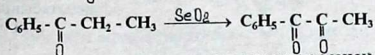
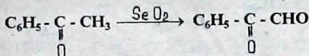


Хлорацетофенондун түзүлүшүн бензолго катализатордун (AlCl_3) катышуусунда монохлоруксус кислотасынын хлорангидридин таасир кылуу менен далилдөөгө болот (Фриделдин-Крафтстын реакциясы):



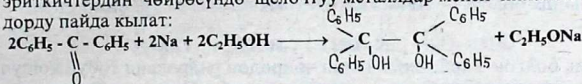
Ацетофенон менен хлордун (бромдун) ортосундагы реакция хлорацетофенондун (бромацетофенондун) пайда болушу менен эле токтоп калбай андан ары жүрүп, акырында трихлорметилфенилкетон (трибромметилфенилкетон) алынат ($\text{C}_6\text{H}_5 - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{CCl}_3$).

д) Майлуу-ароматикалык кетондорду селендин кош оксиди менен кычкылдандырганда альдегидкетондор жана дикетондор алынат:



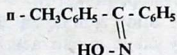
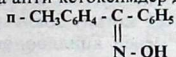
Бул бирикмелерди күчтүү кычкылдандыргычтар менен кычкылдандырганда ароматикалык кислоталар пайда болот.

е) Майлуу-ароматикалык кетондор майлар катарындагы кетондор сыяктуу эле калыбына келип, углеводороддорду пайда кылса (I бөлүк 202-бет), таза ароматикалык кетондор апротондук эриткичтердин чөйрөсүндө щелочтуу металлдар менен пинакондорду пайда кылат:



ж) Электрофилдик орун алмашуу кетондордун карбонил тобунун м-көмүртөк атомунда жүрөт.

Ароматикалык кетондордун туундуларынын ичинен кызыктуусу алардын оксимдери. Симметриясы жок ароматикалык кетондордун оксимдери: син- жана анти- деген эки формада болот. Эгерде -ОН топтор кош байланыштын кичине радикалы тарабында жайланышса син-, анын карама-каршы тарабында жайланышса анти-кетоксимдер деп аталат. Маселен:

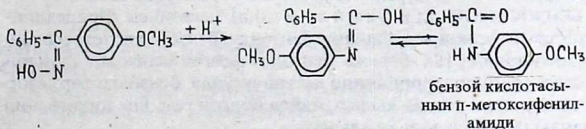


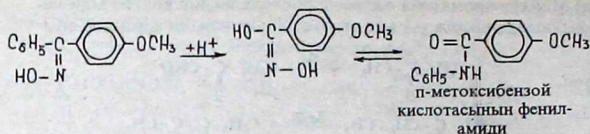
син-фенил-п-толилкетоксим

анти-фенил-п-толилкетоксим

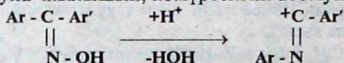
Булардын ичинен туруктуусу анти- формасы. Ал син- формасына кислоталарды таасир кылуудан алынат. Нурдун таасири менен анти-формасы син-формасына өтөт.

Концентрацияланган минералдык кислоталардын, кислоталардын хлорангидриддеринин таасири менен эки изомердик оксимдерден кислоталардын эки башка амиддеринин пайда болушу Бекмандын кайра топтоштуруусу деп аталат. Маселен син- жана анти-фенил-п-метоксифенилкетоксимдерден төмөндөгүдөй кислоталардын амиддери алынат:

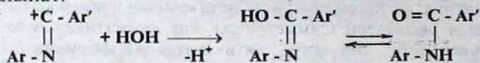




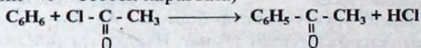
Бекмандын кайра топтоштуруу реакциясынын механизми төмөндөгүдөй: кислотанын таасири менен азоттун атомдорундагы гидроксид тобу бөлүнүп чыгып, ошол эле убакта гидроксид тобунун анти- абалындагы арил радикалы өзүнүн кош электрондору менен азоттун атомуна жылышып, көмүртектин атомунда оң заряд пайда болот:



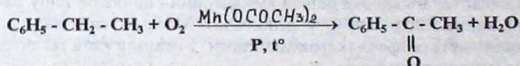
Пайда болгон карбоний катион чөйрөдөн гидроксид тобун кошуп алып, гидроксид тобундагы суутектин атому Эльтеков-Эрленмейердин эрежеси боюнча азоттун атомуна жылышып, кислотанын амиди алынат:



АРОМАТИКАЛЫК КЕТОНДОРДУН КЭЭ БИРЛЕРИ. АЦЕТОФЕНОН (метилфенилкетон) — ароматикалык кетондордун эң жөнөкөйү. Ал өнөр жайларда Фриделдин-Крафтстын методу боюнча бензолду уксус кислотасынын хлорангидриди менен ацилдөөдөн (механизмин 46 -беттен карагыла)

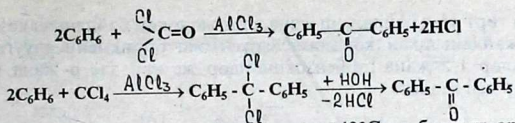


же катализатор катарында марганецтин (II) ацетатынын катышуусунда, бир аз басымдын астында, этилбензолду 130°C да абадагы кычкылтек менен кычкылдандыруудан алынат:



Ацетофенон таш көмүрдүн чайырынын составында кезигет.

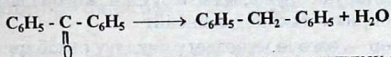
БЕНЗОФЕНОН (д и ф е н и л к е т о н) негизинен Фриделдин-Крафтстын реакциясы боюнча бензолду бензой кислотасынын хлорангидриди (166 -бет) же бензолду фосген менен ацилдөөдөн, же алюминийдин хлоридинин катышуусунда бензолго төртхлордуу көмүртекти таасир кылып, пайда болгон гем. дихлордифенилметанды гидролиздөөдөн алынат:



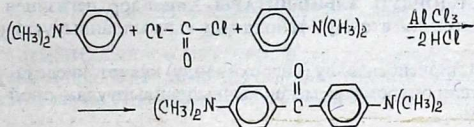
Бензофенондун эки модификациясы: +49°C да балкып эрүүчү туруктуу (α -) жана +27°C да балкып эрүүчү туруксуз (β -) формалары белгилүү.

Ацетофенон менен бензофенондун жыттары ар түрдүү гүлдөрдүн жытына окшош болгондуктан алар парфюмерия өнөр жайларда колдонулат.

Бензофенонду калыбына келтирүүдөн дифенилметан пайда болот:

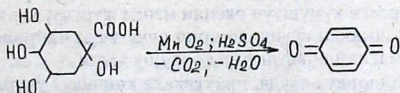


Бензофенондун туундуларынын ичинен негиздүүсү ар түрдүү боёк заттарды синтездөөдө колдонулуучу pp' -тетраметилдиамин-бензофенон же Михлердин кетону. Ал диметиланилинди Фриделдин-Крафтстын методу боюнча фосген менен ацилдөөдөн алынат:



В. ХИНОНДОР

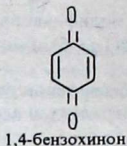
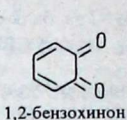
А.А.Воскресенский 1838-жылы хин жыгачтарынын кабыктарынан алынган хин кислотасын күкүрт кислотасындагы марганецтин кош оксиди менен кычкылдандыруудан биринчи жолу 1,4-бензохинонду синтездеген:



Натыйжада жалпы эле мындай бирикмелерге “хинондор” деген ат берилген.

Бензохинондорду бензолдун молекуласындагы o - жана p -суутектердин атомдору кычкылтектердин атомдоруна орун алмашкан бирикмелер сыяктуу кароого болот. Демек, бензолдун молекула-

сынан төрт кош байланыш жана төрт жөнөкөй байланыш кезектешип жайланышкан (конъюгерлешкен) эки бирикмени алууга болот. Алар 1,2- жана 1,4-бензохинондор же жөн эле *o*- жана *p*-хинондор деп аталат:

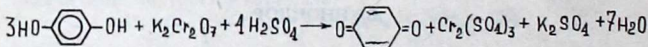


Бензолдун молекуласындагы *m*-суутектин атомдору кычкылткын атомдоруна орун алмаштыруудан жогорудагыдай конъюгерлешкен бирикме (хинон) алынбайт.

Хинондор — өзгөчө мүнөздөгү циклдүү оксобирикмелер. Алар ароматикалык бирикмелерге тиешелүү эмес. Бирок, хинондор ароматикалык бирикмелерден оңой алынат жана кайра аларга оңой өтөт. Ошондуктан хинондор ароматикалык оксобирикмелер менен бирге каралып жатат.

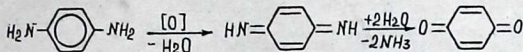
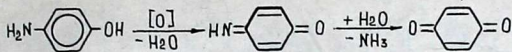
БЕНЗОХИНОНДОРДУН АЛЫНЫШТАРЫ. Хинондор негизинен аларга туура келген эки атомдуу фенолдорду кычкылдандыруудан алынат.

p-Хинон 1,4-диоксибензолду (гидрохинонду) күкүрт кислотасындагы калийдин бихроматы менен кычкылдандыруудан оңой эле пайда болот:



Ал эми *o*-хинондун реакцияга өтө жөндөмдүүлүгүнөн, 1,2-диоксибензолду (пирокатехинди) кычкылдандыруудан *o*-хинонду алуу өзгөчө этияттыкты талап кылат. Пирокатехинди *o*-хинонго чейин кычкылдандыруу реакциясы 108-бетте көрсөтүлгөндөй, абсолюттук эфирдеги күмүштүн оксиди менен жүргүзүлөт жана реакциядан бөлүнүп чыккан сууну сиңирип алуу үчүн чөйрөдө сөзсүз натрийдин же магнийдин сульфаты болушу керек.

Хинондорду алууда, практикада көпчүлүк учурларда эки атомдуу фенолдордун ордуна *o*- жана *p*-аминфенолдор же *o*- жана *p*-диаминдер колдонулат. Бул бирикмелерди кычкылдандыруу процессинде аралык продукт катарында хинониминдер жана хинондииминдер алынат. Аларды белгилүү шарттарда эркин түрүндө бөлүп алууга болот. Маселен *p*-аминфенол менен *p*-диаминден *p*-хинонду алуу схемасы төмөндөгүдөй:



п-Хинон анилинди хромдуу аралашма ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$) менен кычкылдандыруудан да алынат. Бул процессте, адегенде анилинден **п-аминфенол** пайда болуп, андан ары реакция жогоруда көрсөтүлгөн схемадай эле жүрөт.

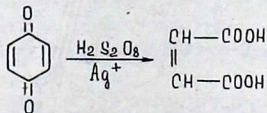
ФИЗИКАЛЫК КАСИЕТТЕРИ. Хинондордун молекуласында хромофордук топтор болгондуктан ($\text{C}=\text{C}$ жана $\text{C}=\text{O}$) алар түстүү заттар.

п-Хинон кадимки шартта кескин жыттуу, 116°C да балкып эрүүчү, алтын сыяктуу сары призма түрүндөгү кристалл; абада анын түсү күрөң түскө өзгөрөт. Суунун буусу менен бууланып учуп чыгат.

о-Хинон кадимки шартта жытсыз, ачык кызыл түстөгү призма түрүндөгү кристалл. **о-Хинонго** сууну таасир кылганда ал ажырап кетет.

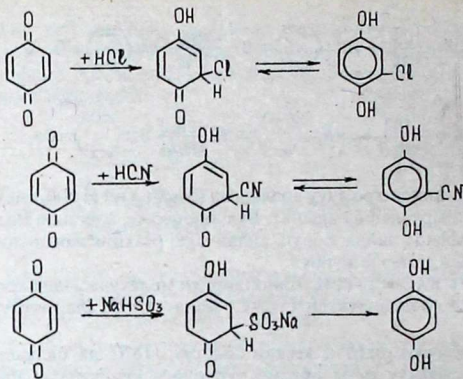
ХИМИЯЛЫК КАСИЕТТЕРИ. Жогоруда көрсөтүлгөндөй (110-бетте) **п-хинонду** калыбына келтирүүдөн гидрохинон алынат. Реакция кайталанма. Процессти электрохимиялык жол менен да жүргүзүүгө болот.

п-Хинон күмүштүн ионунун (Ag^+) катышуусунда перкүкүрт кислотасы менен кычкылдануу реакциясына кирип, малеин кислотасын пайда кылат:

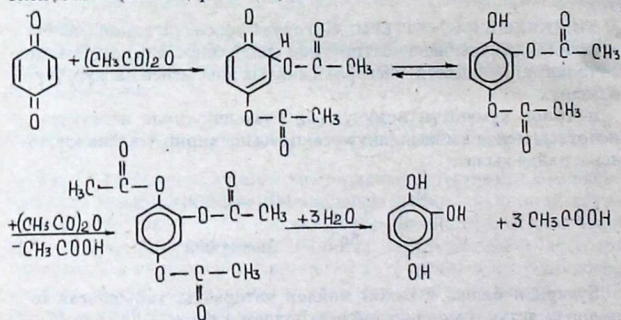


Булардан башка **п-хинон** майлар катарында каныкпаган кетондор сыяктуу төмөндөгүдөй реакцияларга кирет:

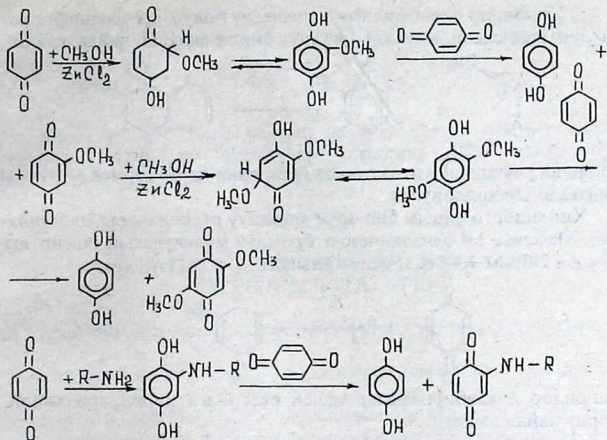
а) **п-Хинон** 1,4-абалдарына айрым бир органикалык эмес кислоталарды (HCl жана HCN), натрийдин бисульфитин, органикалык кислоталардын ангидриддерин, спирттерди, биринчилик жана экинчилик аминдерди кошуп алып, гидрохинондун же **п-хинондун** орун алмашкан туундуларын пайда кылат. Маселен **п-хинон** менен органикалык эмес кислоталардан жана натрийдин бисульфитинен төмөндөгүдөй гидрохинондун туундулары алынат:



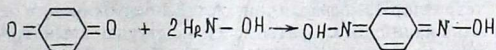
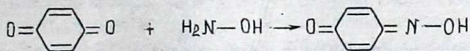
Ушундай эле реакция *p*-хинон менен уксус кислотасынын ангидридинин ортосунда жүрүп, адегенде 1,2,4-триоксibenзолдун триацетаты, анын кислотанын чөйрөсүндө гидролизденишинен 1,2,4-триоксibenзол (оксигидрохинон) пайда болот:



Спирттер, биринчилик жана экинчилик аминдер *p*-хинонго жогорудагы органикалык эмес жана органикалык заттар сыяктуу эле кошулуп, гидрохинондун орун алмашкан туундуларын пайда кылып, андан ары алардын *p*-хинон менен реакцияга киришинен гидрохинон жана *p*-хинондун орун алмашкан туундулары алынат. Маселен *p*-хинон менен метил спиртинин жана биринчилик аминдердин ортосунда реакция төмөндөгүдөй схемада жүрөт:

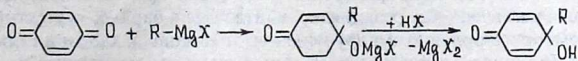


б) *p*-Хинон туз кислотасындагы гидроксидамин менен моножана диоксимдерди пайда кылат:

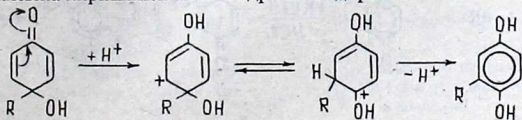


p-Хинондун монооксими эритмеде нитрозофенол менен таутомерия абалында турат (96 -бетти карагыла).

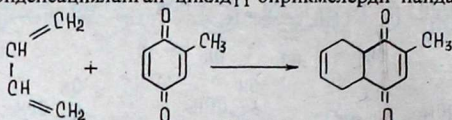
в) Хинондор Гриньярдын реактивдерин кошуп алып, хинолдорду пайда кылат:



Кислотанын чөйрөсүндөгү хинолдордун кайра топтоштуруу реакциясына киришинен алкилгидрохинондор алынат:

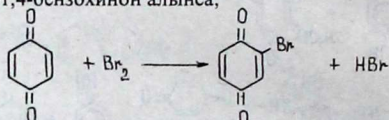


г) Хинондор диенофилдерге тиешелүү болуп, 1,3-диендерге кошулуп, конденсацияланган циклдүү бирикмелерди пайда кылат:

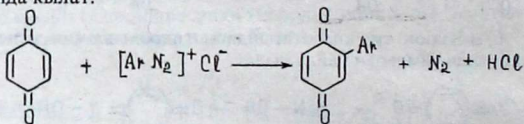


Мындай реакциялар практикада боёк жана дары-дармек заттарды синтездөөдө колдонулат.

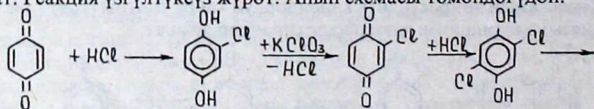
Хинондорго айрым бир орун алмашуу реакциялары да мүнөздүү. Маселен 1,4-бензохинонго бромдун молекуласын таасир кылуудан 2-бром-1,4-бензохинон алынса,

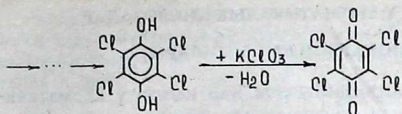


хинондор диазобирикмелер менен реакцияга кирип, арилхинондорду пайда кылат:



Хинондордун туундуларынын ичинен практикада маанилүүсү хлоранил (тетрахлор-1,4-бензохинон). Ал 1,4-бензохинонду туз кислотасы жана калийдин хлораты менен ысытуудан алынат. Адегенде жогоруда көрсөтүлгөндөй (176-бет) 1,4-бензохинон туз кислотасы менен реакцияга кирип, 2-хлоргидрохинонду, ал калийдин хлораты менен кычкылданып, 2-хлор-1,4-бензохинонду пайда кылат. Алынган продукт экинчи молекула туз кислотасы менен реакцияга кирип, 2,5-дихлоргидрохинонду, андан ары ал молекулада жогорудагыдай эле реакциялар кайталанып, бардык суутектин атомдору хлордун атомдору менен орун алмашып, хлоранил алынат. Реакция үзгүлтүксүз жүрөт. Анын схемасы төмөндөгүдөй:





Хлоранил 290°C да балкып эрүүчү, алтын сыяктуу сары түстөгү, жалбырак түрүндөгү кристалл. Ал практикада дегидратациялоочу агент жана фунгицид катарында колдонулат.

Х БӨЛҮМ

АРОМАТИКАЛЫК КАРБОН КИСЛОТАЛАРЫ (АРЕН КИСЛОТАЛАРЫ)

Арендердин (ароматикалык углеводороддордун) суутек атомдору карбоксил тобу ($-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$) менен орун алмашкан бирикмелер

арен кислоталары (ароматикалык кислоталар) деп аталат. Алар молекуладагы карбоксил тобунун санына жараша моно-, ди-, три- жана поли- (же бир, эки, үч жана көп негиздүү), карбоксил тобунун молекуласында жайланышына жараша таза ароматикалык жана майлуу-ароматикалык карбон кислоталарына бөлүнөт. Эгерде карбоксил тобу ядро менен түздөн-түз байланышып турса, таза ароматикалык, ядронун капталдарындагы чынжырчаларда жайланышса, майлуу-ароматикалык кислоталарга тиешелүү.

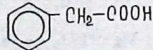
Таза ароматикалык кислоталардын аттары тривиалдык аттар менен аталса, майлуу-ароматикалык кислоталардын аттары алифатикалык кислоталардын аттарынан алынат. Маселен:



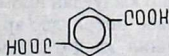
бензой кислотасы
(бензолкарбон кислотасы)



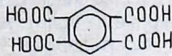
м-толуил кислотасы
(м-толуолкарбон кислотасы)



фенилуксус кислотасы
(фенилэтан кислотасы)



терефтал кислотасы
(1,4-бензолдикарбон кислотасы)



пиромелит кислотасы
(1,2,4,5-бензолтетракарбон кислотасы)

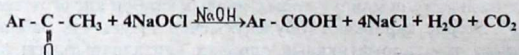
А. БИР НЕГИЗДҮҮ АРОМАТИКАЛЫК КИСЛОТАЛАР

(АРЕНМОНОКАРБОН КИСЛОТАЛАРЫ)

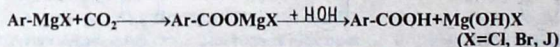
КИСЛОТАЛАРДЫН АЛЫНЫШТАРЫ. Бир негиздүү ароматикалык карбон кислоталарын алуу практика жүзүндө майлар катарындагы кислоталарды алуудан айырмаланбайт. Ароматикалык кислоталарды алуудагы мүнөздүү жана көбүрөөк колдонулган реакцияларга төмөндөгүлөр тиешелүү:

а) Ароматикалык кислоталарды алуудагы эң негизги метод болуп, ядродо моноалкил радикалы бар бензолдун гомологдорун ар түрдүү кычкылдандыргычтар менен (хром кислотасы, перманганаттын щелочтогу эритмеси, суюлтулган азот кислотасы же катализатор катарында Со жана Мп туздарынын катышуусунда абадагы кычкылтек) кычкылдандыруу эсептелет (реакциясын 52 -беттен карагыла). Реакция жогорулатылган температурада жүрөт. Арен кислоталарынын эң жөнөкөйү болгон бензой кислотасы ушул метод менен толуолдон алынат.

б) Ароматикалык кислоталар майлуу-ароматикалык кетондорду кычкылдандыруудан оңой пайда болот. Көпчүлүк учурларда кычкылдандыргыч катарында щелочтогу натрийдин же калийдин гипохлориттери колдонулат:

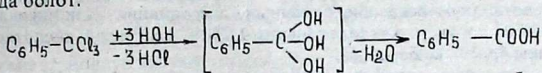


в) Ароматикалык металлорганикалык (литий, натрий же магнийорганикалык) бирикмелерди карбоксилдөөдөн ароматикалык кислоталардын туздары, аларды гидролиздөөдөн ароматикалык карбон кислоталары алынат:

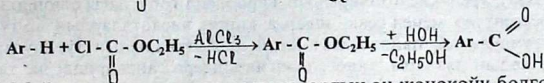
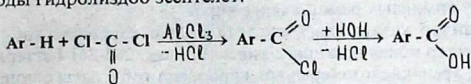


г) Ароматикалык нитрлерди кислотанын же щелочтун чөйрөсүндө гидролиздөөдөн ароматикалык кислоталар алынат (82-бет). Щелочтун чөйрөсүндө адегенде кислоталардын туздары, аларга сууну же минералдык кислоталарды таасир кылуудан ароматикалык кислоталар пайда болот. Ароматикалык нитрилдер ароматикалык сульфокислоталардын туздарын синил кислотасынын туздары менен балкытып эритүүдөн (82 -бет) же diaзоний туздарына калийдин же жездин цианиддерин (148 -бет) таасир кылуудан алынат.

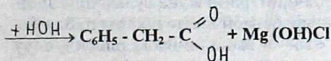
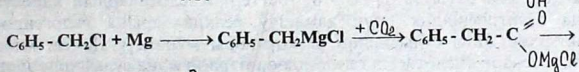
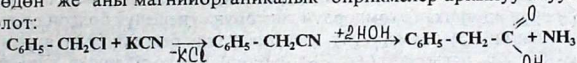
д) Майлар катарындагы кислоталарды алган сыяктуу эле үч галоген бир көмүртектин атомунда турган тригалогендүү ароматикалык бирикмелерди гидролиздөөдөн ароматикалык кислоталар пайда болот:



е) Ароматикалык кислоталарды алуудагы өзгөчө жол болуп Фриделдин-Крафтстын методу менен ароматикалык углеводороддорду фосген же хлоркөмүр эфири менен ацилдеп, алынган продуктуларды гидролиздөө эсептелет:



ж) Майлуу-ароматикалык кислоталардын эң жөнөкөйү болгон фенилуксус кислотасын хлордуу бензилге синил кислотасынын туздарын таасир кылып, алынган фенилацетонитрилди гидролиздөөдөн же аны магнийорганикалык бирикмелер аркылуу алууга болот:



ФИЗИКАЛЫК КАСИЕТТЕРИ. Бир негиздүү ароматикалык кислоталар 100°C дан жогорку температурада балкып эрүүчү, бир-аз жагымдуу жыты бар, түссүз кристаллдар. Кислоталардын карбоксил тобунун п-абалында суутек менен орун алмашкан атомдор же атомдордун топтору бар изомерлери алардын о- жана м-изомерлеринен жогорку температурада балкып эрийт. Молекулада бирдей сандагы көмүртектердин атомдору бар майлар катарындагы кислоталарга салыштырганда ароматикалык кислоталар жогорку температурада балкып эрийт жана кайнайт. Ароматикалык кислоталардын бардыгы муздак сууда начар эрийт, ысык сууда алардын эриши бир кыйла жогорулайт, ал эми уюлдуу органикалык эриткичтерде жакшы эрийт. Молекулалык массалары көп анчейин чоң эмес ароматикалык кислоталар суунун буусу менен бууланып

учуп чыгат.

ХИМИЯЛЫК КАСИЕТТЕР. Арен кислоталарынын эң жөнөкөйү болгон бензой кислотасы кумурска кислотасынан начар, бирок ук-сус кислотасынан жана анын гомологдорунан бир кыйла күчтүү кислота (кумурска кислотасынын диссоциация константасы $2,14 \cdot 10^{-4}$ кө, уксус кислотасыныкы $1,75 \cdot 10^{-5}$ ке, бензой кислотасыныкы $6,6 \cdot 10^{-5}$ ке барабар).

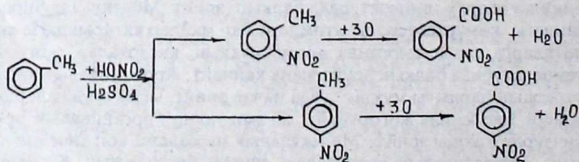
Ядродо амин тобунан башка дээрлик бардык орун алмашкан атомдор жана атомдордун топтору ароматикалык кислоталардын диссоциация константаларын жогорулатат.

Арен кислоталарынын карбоксил тобу жана бензол ядросу ар түрдүү химиялык реакцияларга кирет.

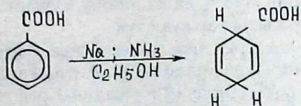
Майлар катарындагы кислоталардын карбоксил тобу кандай реагенттер менен реакцияга кирсе (I бөлүк, 233-241-беттерди карагыла), арен кислоталарынын карбоксил тобу дагы ошондой эле реагенттер менен реакцияларга кирип, кислоталардын ар түрдүү туундуларын пайда кылат. Арен кислоталарынын туундуларына алардын туздары, галоген-ангидриддери, ангидриддери, татаал эфирлери жана амиддери тиешелүү.

Арен кислоталарынын бензол ядросу эки түрдүү: орун алмашуу жана кошуп алуу реакцияларына кирет.

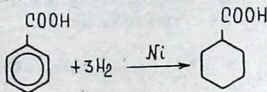
Ядро менен байланышып турган карбоксил тобу экинчи тектеги орун алмашкан атомдордун топторуна тиешелүү болгондуктан, ал экинчи орун алмашуучу электрофилдик реагенттерди ядронун м-абалына багыттайт (60 - 62 -беттер). Кислоталардын ядросунда электрофилдик орун алмашуу реакцияларына галогендөө, нитрлөө жана сульфирлөө реакциялары мүнөздүү. Демек, маселен бензой кислотасын галогендөө, нитрлөө жана сульфирлөөдөн м-галоген-, м-нитро- жана м-сульфобензой кислоталары пайда болот. Ал эми бензой кислотасынын о- жана п-изомерлерин алуу үчүн адегенде толуюлго галогендөө, нитрлөө же сульфирлөө реакцияларын жүргүзүп, андан алынган продуктуларды бензолдун гомологдорун кычкылдандыруудагыдай жолдор менен кычкылдандыруу керек (53-бет). Маселен о- жана п-нитробензой кислоталарын алуу схемасы төмөндөгүдөй:



Арен кислоталарынын ядросуна кошуп алуу реакциясына гидрирлөө реакциясы тиешелүү. Арен кислоталарында гидрирлөө реакциясы арендерге салыштырганда алда канча оңой жүрөт. Маселен бензой кислотасын гидрирлөөдөн реакциянын шартына жараша ядрого 2 же 6 суутектин атомдору кошулуп, 1,4-дигидробензой же гексагидробензой кислоталары пайда болот. Гидрирлөө реакциясын этанолдун катышуусунда, суюк аммиактагы металл түрүндөгү натрий менен жүргүзүүдө негизинен 1,4-дигидробензой кислотасы алынат:



Катализатор катарында платина металлдарын же никелди колдонуп, бензой кислотасын гидрирлөөдө, ал толугу менен гексагидробензой кислотасына айланат:



БИР НЕГИЗДҮҮ АРЕН КИСЛОТАЛАРЫНЫН КЭЭ БИРЛЕРИ ЖАНА АЛАРДЫН ТУУНДУЛАРЫ. Бензой кислотасы — кадимки шартта 121,5°C да балкып эрүүчү, жалпак же ийне сыяктуу кристалл. Анын кристаллогидраты 90°C да балкып эрийт. Кристалл түрүндөгү бензой кислотасынын жыты жок, бирок буу абалына өткөндө анын мүнөздүү жыты болот. Бензой кислотасынын буусу же анын кургак чаңы менен дем алганда өпкө ыйлаакчаларын дүүлүктүрүп, көздөн жаш агызат жана жөтөлтөт.

Бензой кислотасы жаратылышта эркин түрүндө кээ бир чайырлардын, анын бензил эфири перуан бальзамынын составында кезигет. Өнөр жайларда ал негизинен толуолду кычкылдандыруудан алынат.

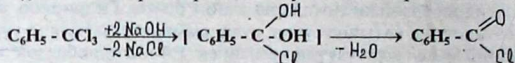
Бензой кислотасы практикада боёк, дары-дармек жана жыпар жыттуу заттарды синтездөөдө жана да ал антисептикалык касиеттерге ээ болгондуктан тамак-аштарды консервирлөөдө колдонулат.

Бензой кислотасынын натрий тузу ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-COONa}$) — бензой кислотасы сыяктуу дүүлүктүрүүчү касиетке ээ эмес. Натыйжада ал тамак-аштарды консервирлөөдө көбүрөөк колдонулат.

Хлордуу бензоил (бензой кислотасынын хлорангидриди

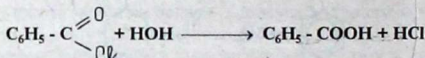
$C_6H_5 - COCl$) бензой кислотасынын туундуларынын эң негиздүүлө-

рүнүн бири. Ал бензой кислотасына PCl_5 ти же PCl_3 тү (I бөлүк, 233-бет), же бензальдегидге хлорду таасир кылуудан (165-бетти карагыла), же бензотрихлоридди толук эмес гидролиздөөдөн алынат:

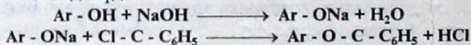


Хлордуу бензоил $198^\circ C$ да кайноочу, суудан оор ($d=1,2$), күчтүү дүүлүктүрүүчү жыты бар суюктук.

Хлордуу бензоил практикада негизинен бензоилдөөчү (ацилдөөчү) реагент катарында колдонулат. Анын жардамы менен ароматикалык углеводороддорду (Фриделдин-Крафтстын реакциясы), спирттерди, фенолдорду, аминдерди ж.б. бирикмелерди бензоилдөөгө болот. Бирок хлордуу бензоилдин активдүүлүгү майлар катарындагы кислоталардын хлорангидриддеринен төмөн, натыйжада ал суу менен өтө жай гидролиз реакциясына кирип, бензой кислотасына жана хлордуу суутекке ажырайт:

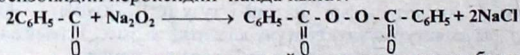


Ушул эле себептен (активдүүлүгүнүн төмөндүгүнөн) Шоттен-Баумандын бензоилдөө реакциясы суулуу-щелочтуу чөйрөдө жүргүзүлөт. Маселен фенолду бензоилдөө үчүн суюлтулган щелочтун эритмесиндеги фенолго хлордуу бензоилди акырындык менен кошуу керек. Бул процессте адегенде фенол щелочь менен реакцияга кирип, фенолятты пайда кылат. Фенолятты бензоилдөө реакциясынын ылдамдыгы хлордуу бензоилдин гидролиздешинен алда канча жогору. Натыйжада Шоттендин-Баумандын реакциясынын схемасы төмөндөгүдөй:



Фенолдорду жана аминдерди суусуз эритмеде, маселен пиридиндин же үчүнчүлүк аминдердин чөйрөсүндө да бензоилдөөгө болот.

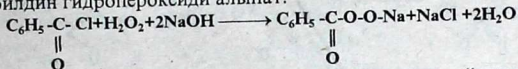
Хлордуу бензоил натрийдин пероксиди менен реакцияга кирип, бензоилдин пероксидин пайда кылат:



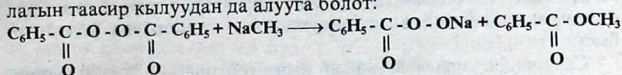
Бензоилдин пероксиди өнөр жайларда каныкпаган бирикмелерди полимерлөө реакциясында кеңири колдонулган инициатор-

лордун бири.

Щелочтун чөйрөсүндө суутектин пероксидин бензоилдөөдөн бензоилдин гидропероксиди алынат:

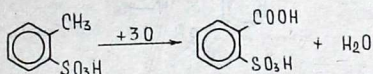


Ушул эле бирикмени бензоилдин пероксидине натрийдин метилатын таасир кылуудан да алууга болот:

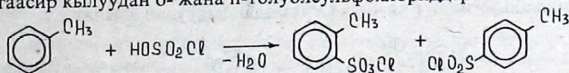


Бензоилдин гидропероксиди майлар катарындагы кислоталардын гидропероксидинен алда канча туруктуу болгондуктан аны кристалл түрүндө бөлүп алууга болот (балкып эрүү температурасы 41°C). Практикада ал көпчүлүк учурларда тазаланбастан эле жаңыдан пайда болгон учурларда пайдаланылат. Бензоилдин гидропероксиди негизинен Н.А.Прилежаевдин реакциясында каныкпаган бирикмелерден α-оксиддерди синтездөөдө колдонулат (I бөлүк, 86-беттен карагыла).

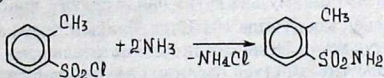
Сульфобензой кислоталарынын ичинен маанилүүсү о-сульфобензой кислотасы. Ал о-сульфотолуолду кычкылдандыруудан алынат:



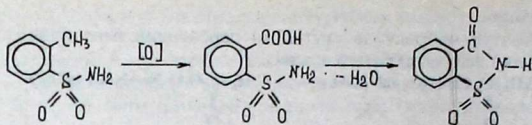
Практикада о-сульфобензой кислотасынын сахарин деп аталган амиди көбүрөөк колдонулат. Сахарин төмөндөгүдөй жол менен синтезделинет (И.Ремен): толуолго хлорсульфон кислотасын таасир кылуудан о- жана п-толуолсульфохлориддер алынат:



о-Толуолсульфохлорид аммиак менен реакцияга кирип, о-сульфотолуолдун амидин пайда кылат:



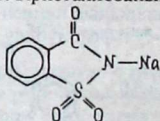
о-Толуолсульфамидди калийдин перманганаты же хромдун аралашмасы ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$) менен кычкылдандыруудан бензой кислотасынын о-сульфамиди алынат. Ал оңой эле суунун молекуласын бөлүп чыгарып, о-сульфобензой кислотасынын имидине, б.а. сахаринге айланат:



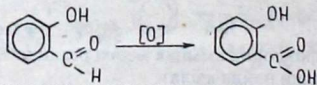
Сахарин 228-229°C да балкып эрүүчү катуу зат. Муздак сууда начар эрийт. Ал болжол менен канттан 550 эсе таттуу, бирок аны организм сиңире албайт, ошондуктан канттын ордуна колдонулбайт.

Сахариндин молекуласынын имид тобундагы (>N-H) суутектин атому карбонил жана сульфо топтор менен активделгендиктен ал щелочтуу металлдардын атомдору менен оңой эле орун алмашат.

Сахариндин натрий тузу сахаринге салыштырганда сууда жакшы эрип, эки молекула суу менен кристаллогидратты пайда кылат. Бул туз сахарин сыяктуу эле таттуу бирикме болгондуктан (канттан ~400 эсе таттуу) кристаллоза деген ат менен практикада колдонулат. Кристаллозанын түзүлүшү:



ФЕНОЛКИСЛОТАЛАРЫ (ОКСИБЕНЗОЙ КИСЛОТАЛАРЫ). Бензой кислотасынын үч: о-, м- жана п-оксикислоталары белгилүү. о-Оксибензой же салицил кислотасы Кольбенин методу менен (98-бетти карагыла) же Реймердин-Тимандын реакциясы боюнча алынган салицил альдегидин (98-бет) кычкылдандыруудан алынат:

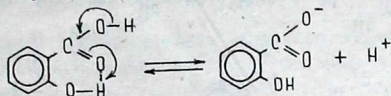


Салицил кислотасы муздак сууда начар эрүүчү кристалл. Аны акырындык менен ысытканда 159°C да балкып эрип, андан ары буу абалына өтүп кетет. Эгерде салицил кислотасын тез ысытса, ал молекуладан көмүртектин кош оксидин бөлүп чыгарып (декарбок-силдөө), фенолду пайда кылат:



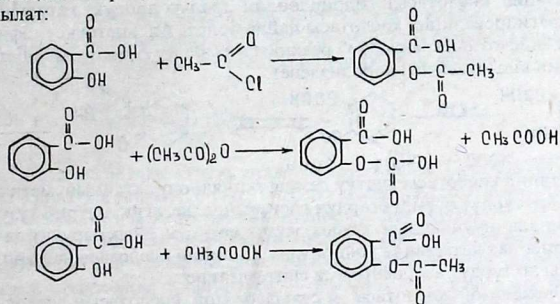
Салицил кислотасы өзүнүн изомерлеринен (м- жана п-изомерлеринен) жана бензой кислотасынан бир кыйла күчтүү кислота, анткени ядронун о-абалындагы функционалдык топтордун (кар-

боксил жана гидроксид) ортосунда суутектик байланыш пайда болуп, карбоксил тобундагы суутектин атому ион түрүндө оңой бөлүнүп чыгат:



Салицил кислотасына сапаттык реагент болуп FeCl_3 эсептелет. Ал хлордуу темир (III) менен кызгылт-көк түстөгү эритмени берет. Фенолдон айырмаланып, мындай түстөгү эритме суунун гана чөйрөсүндө эмес спирттин чөйрөсүндө да пайда болот.

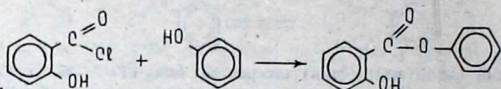
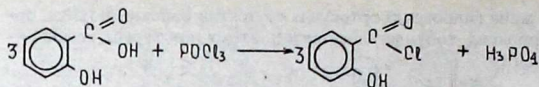
Салицил кислотасынын эки ар башка функционалдык топто-рунан эки катардагы туундулары алынат. Анын гидроксид тобу уксус кислотасынын хлорангидриди же уксус кислотасынын ангидриди, же концентрацияланган уксус кислотасынын өзү менен реакцияга кирип, аспирин деп аталган татаал эфирди пайда кылат:



Аспирин катализаторсуз эле суу менен кайнатканда тез эле гидролиз реакциясына кирип, ал салицил жана уксус кислоталарына ажырап кетет.

Аспирин медицинада температураны төмөндөтүүчү дары-дармек зат катарында колдонулат.

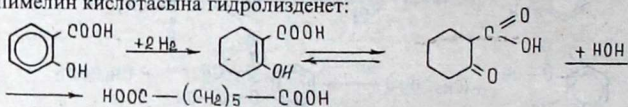
Салицил кислотасынын карбоксил тобу фенолдор жана спирттер менен реакцияга кирип, татаал эфирлерди пайда кылат. Чындыгында фенолдор жана спирттер салицил кислотасынын өзү эмес, анын хлорангидриддери менен реакцияга кирет. Мындай татаал эфирлердин ичинен практикада негиздүүсү салицилфенол эфири же с а л о л. Ал ысытууда салицил кислотасына фосфордун хлороксиди менен фенолдун аралашмасын таасир кылуудан алынат. Процесс төмөндөгүдөй схемада жүрөт:



Салол сууда өтө начар эрүүчү кристалл. Анын балкып эрүү температурасы 42°C . Салол сууда начар эригендиктен анын спиртеги эритмеси хлордуу темир (III) менен (сапаттык реагенти) кызгылт-көк түстөгү эритмени пайда кылат. Салол өтө жай гидролиз реакциясына кирет.

Салол медицинада ичеги ооруларды дезинфекциялоочу дары-дармек зат катары колдонулат.

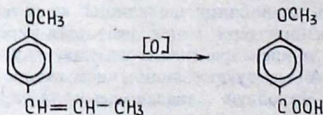
Салицил кислотасын гидрирлөөдөн аралык продукт катарында тетрагидросалицил кислотасы пайда болот. Ал ацетоуксус эфиринин “кислоталык ажыроо” реакциясы сыяктуу (I бөлүк, 308-бет) пимелин кислотасына гидролизденет:



Салицил кислотасы күчтүү дезинфекциялоочу зат; анын метил эфири ар түрдүү өсүмдүктөрдүн составында кезигип, натрий тузу медицинада муундардын кызыл жүгүк оорусун айыктыруучу дары-дармек зат катарында колдонулат. Салицил кислотасынан көп сандагы ар түрдүү азобоектор да синтезделинет.

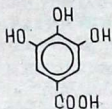
m-Оксибензой кислотасы m-сульфобензой кислотасын щелочтор менен 220°C да балкытып эритүүдөн алынып, ал негизинен ар түрдүү боёк заттарды алууда баштапкы продукт болуп эсептелет.

p-Оксибензой кислотасы Кольбенин методу менен калийдин фенолятына көмүртектин кош оксидин таасир кылуудан, анын метил эфири (гидроксид тобундагы) а н и с кислотасы деп аталып, анетолду (p-пропенилфенолдун метил эфири) кычкылдандыруудан алынат:



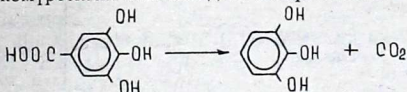
п-Оксибензой кислотасынын эфири күчтүү антисептикалык касиеттерге ээ болгондуктан, алар тамак-аштарды консервирлөөдө колдонулат.

Полиоксибензой кислоталарынын ичинен маанилүүсү жана өсүмдүктөр дүйнөсүндө кенен тараганы — галл же 3,4,5-триоксибензой кислотасы:



Ал сыя жангактарынын, чайдын жалбырактарынын, дуб жыгачынын кабыгынын, анар жыгачынын тамырынын ж.б. толуп жаткан өсүмдүктөрдүн составында кезигет. Галл кислотасынан эчактан бери эле кара сыя жана ар түрдүү боёктор алынат.

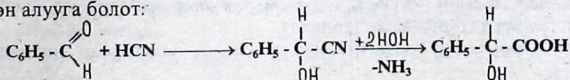
Галл кислотасы ысык сууда, спиртте жана эфирде жакшы эрүүчү кристалл түрүндөгү зат; 220°C га чейин ысытканда ал пирогаллолго жана көмүртектин кош оксидине ажырап кетет:



Галл кислотасы күчтүү калыбына келтиргич. Галл кислотасына сапаттык реагент болуп хлордуу темир (III) эсептелет. Анын эритмеси FeCl₃ менен кара-көк чөкмөнү пайда кылат.

Гидроксид жана карбоксил топтору ядронун капталдарында жайланышкан ароматикалык оксикислоталардын эң жөнөкөйү жана практикада маанилүүсү — бадам кислотасы (C₆H₅-CH(OH)-COOH). Ал биринчи жолу бадамдын составынан бөлүнүп алынган.

Бадам кислотасын туз кислотасынын катышуусунда амигдалиндин гликозидинин (165-бет) составынан бөлүнүп алынган бензальдегидциангидринди же бензальдегидге синил кислотасынын кошулушунан пайда болгон бензальдегидциангидринди гидролиздөөдөн алууга болот:



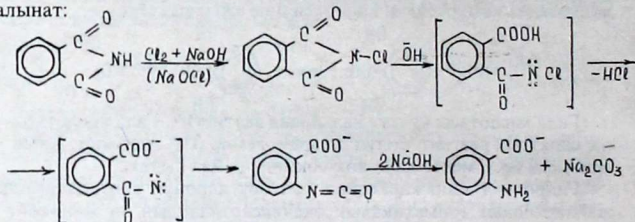
Бадам кислотасынын молекуласында асимметриялуу көмүртектин атому бар. Синтетикалык жол менен алынган бадам кислотасы оптикалык активдүү эмес (dl-бадам кислотасы). Жаратылышта

гы бадам кислотасы (амигдалинден алынган) уюлданган жарыктын тегиздигин солго айландырат (l-бадам кислотасы). Анын балкып эрүү температурасы 133°C.

Оптикалык активдүү бадам кислотасынын жардамы менен стереохимиянын көп суроолору чечилген, маселен анын жардамы менен асимметриялык синтез кубулушу түшүндүрүлгөн.

АРОМАТИКАЛЫК АМИН КИСЛОТАЛАРЫ. Ароматикалык амин кислоталары амин жана карбоксил топторунун ароматикалык углеводороддордун ядросунда же каптал чынжырчаларында жайлашына жараша класстарга бөлүнөт.

Бензой кислотасынын амин тобу ядро менен түздөн-түз байланышкан үч: o-, m- жана p-аминбензой кислоталары белгилүү. Үчөө тең аларга туура келген нитробензой кислоталарын калыбына келтирүүдөн алынат. Бирок, өнөр жайларда ушул жол менен m-жана p-аминбензой кислоталарын алууга болот. Алардын o-изомери Гофмандын кайра топтоштуруусу менен фталимидге (195-бетти карагыла) гипохлоритти же гипобромитти таасир кылуудан алынат:



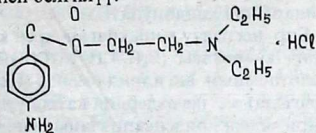
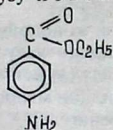
o-Аминбензой кислотасы аминбензой кислоталарынын практикада эн негиздүүсү болуп, ал антранил кислотасы деген ат менен белгилүү.

Антранил кислотасы сууда жакшы эрүүчү кристалл; анын балкып эрүү температурасы 145°C. Антранил кислотасы негизинен боёк заттарды, айрыкча индиго боёгун синтездөөдө, анын метил эфири ар түрдүү өсүмдүктөрдүн гүлдөрүнүн составында кездешип (маселен жасмин гүлүнүн), парфюмерия өнөр жайларында жыпар жыттуу зат катарында колдонулат.

m-Аминбензой кислотасынан негизинен боёк заттар синтезделинет.

p-Аминбензой кислотасы медицинада анестезирлөөчү заттарды алуудагы баштапкы продукт, маселен анын этил эфири медицинада анестезин, диэтиламинэтил эфиринин хлордуу суутек

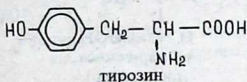
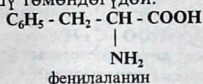
тузу новокаин деген ат менен белгилүү:



Азыркы кезде хирургияларда новокаин организмге зыяндуу болгон кокаинди практикадан толугу менен сүрүп чыгарды.

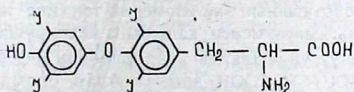
Ароматикалык амин кислоталары майлар катарындагы амин кислоталары сыяктуу эле нейтралдуу заттар.

Дээрлик бардык белок заттарын гидролиздөөдөн амин жана карбоксил топтору ядронун капталдарындагы чынжырчаларда жайланышкан эки ароматикалык амин кислоталары пайда болот: фенилаланин жана п-оксифенилаланин же тирозин. Алардын түзүлүшү төмөндөгүдөй:



Тирозин, айрыкча казеиндин жана жибек фиброининин составында көп болот. Казеинди жана жибек фибрионди гидролиздегенде 3,5% тен 10% ке чейин тирозин алынат.

Тирозиндин туундусу болгон тироксин — кекиртек (тамак) бездеринин гормону. Ал организмдеги заттардын алмашуусун жөнгө салып турган амин кислотасы. Тироксиндин түзүлүшү синтез жолу менен далилденген (Харрингтон). Анын структурасы төмөндөгүдөй:



Кекиртек бездеринин составындагы иоддун дээрлик жарымы тироксиндин составында болот.

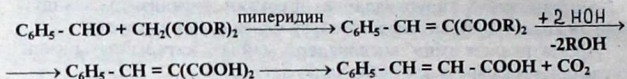
МАЙЛУУ-АРОМАТИКАЛЫК КИСЛОТАЛАР. Карбоксил тобу ядронун капталдарында жайланышкан ароматикалык кислоталардын (майлуу-ароматикалык кислоталардын) эң жөнөкөйү — фенилукус кислотасы.

Фенилукус кислотасы 77°C да балкып эрип, 266°C да кайноочу кристалл.

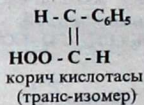
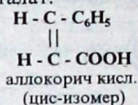
Фенилукус кислотасынын метилен тобундагы суутектин атомдору өтө кыймылдуу болгондуктан ал ар түрдүү конденсация реакциясына оңой кирет.

Фенилуксус кислотасы жана анын эфирлери парфюмерия өнөр жайларында колдонулат.

Бир негиздүү каныкпаган арен кислоталарынын эң жөнөкөйү корич кислотасы ($C_6H_5-CH=CHCOOH$). Ал бензальдегиддин уксус кислотасынын ангидриди менен (Перкиндин реакциясы, 182-бетти карагыла) же негиздердин катышуусунда бензальдегиддин малон эфири менен конденсацияланышынан алынат (Э.Кневенгель):



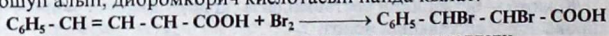
Корич кислотасынын цис- жана транс- формадагы эки геометриялык изомери белгилүү. Алардын транс- изомери туруктуу болуп, ал жөн эле корич кислотасы, цис-изомери аллокорич кислота-сы деп аталат:



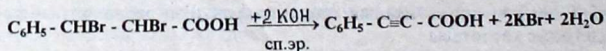
Корич кислотасы $133^\circ C$ да балкып эрүүчү кристалл. Ал жыпар жыттуу жана дары-дармек заттарды синтездөөдө колдонулат.

Аллокорич кислотасы корич кислотасына ультра кызгылт-көк нурду таасир кылуудан же фенилпропиол кислотасын ($C_6H_5-C\equiv C-COON$) гидрирлөөдөн алынат. Аллокорич кислотасы $68^\circ, 57^\circ$ жана $38^\circ C$ да балкып эрүүчү үч полиморфтук формада турат.

Корич кислотасынын эки изомерин тең (цис- жана транс-) натрийдин амальгамасы менен калыбына келтирүүдөн же катализатордун катышуусунда аларды гидрирлөөдөн β -фенилпропион кислотасы ($C_6H_5-CH_2-CH_2-COON$) алынат. Алар бромдун молекуласын кошуп алып, дибромкорич кислотасын пайда кылат:

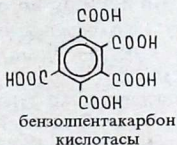
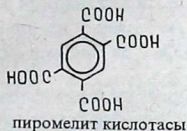
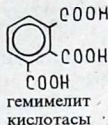
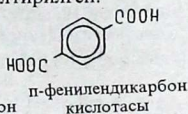
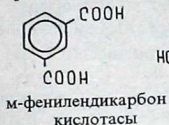
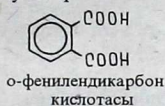


Дибромкорич кислотасына щелочтордун спирттеги эритмесин таасир кылуудан фенилпропиол кислотасы алынат:



Б. ЭКИ ЖАНА КӨП НЕГИЗДҮҮ АРОМАТИКАЛЫК КИСЛОТАЛАР (АРЕНДИ- ЖАНА АРЕНПОЛИКАРБОН КИСЛОТАЛАРЫ)

Бензолдун ядросундагы эки суутектин атому карбоксил топтору менен орун алмашкан бирикмелер эки негиздүү ароматикалык кислоталар же арендикислоталар, үч жана андан көп суутектин атомдору карбоксил топтору менен орун алмашса, көп негиздүү ароматикалык кислоталар же аренполикарбон кислоталары деп аталат (бензолдун ядросундагы бардык суутектин атомдору карбоксил топтору менен орун алмашкан кислота да белгилүү, Ал мелит кислотасы же бензолгексакарбон кислотасы деп аталат). Эки жана айрым бир көп негиздүү ароматикалык кислоталардын формулалары жана аттары төмөндө келтирилген:

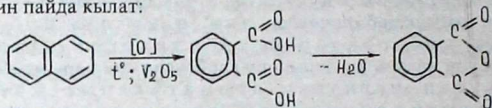


Эки жана көп негиздүү кислоталар негизинен ди-, три-, тетра- жана пентаалкиларендерди (көпчүлүк учурларда метиларендерди) катализаторлордун жардамы менен кычкылдандыруудан алынат. Бул кислоталардын ичинен практикада маанилүүлөрү эки негиздүү кислоталар менен пиромелит кислоталары. Төмөндө ушул кислоталарга жана алардын туундуларына токтолобуз.

Эки негиздүү үч ароматикалык кислота белгилүү. Алардын o-фенилендикарбон кислотасы фтал кислотасы, m-фенилендикарбон кислотасы изофтал кислотасы, p-фенилендикарбон кислотасы терефтал кислотасы деп аталат.

ФТАЛ КИСЛОТАСЫ. Өнөр жайларда ванадийдин оксидин (V) катализатор катарында колдонуп, 460-480°C да нафталинди абадагы кычкылтек менен (нафталин жөнүндө XI бөлүмдү карагыла) же o-килолду кислотанын чөйрөсүндө ар түрдүү кычкылдандыргычтар менен кычкылдандыруудан (толуолдун бензой кислотасын алганга окшош) фтал кислотасы, тагыраак айтканда фтал ангид-

риди алынат. Маселен нафталинди кычкылдандырганда ал адегенде фтал кислотасын, ал кычкылдандыруу шартында молекулдан сууну бөлүп чыгарып, реакциянын акырында фтал ангидридин пайда кылат:



Фтал кислотасы жалбырак сыяктуу, жалтырак ак кристалл. Ал ысык сууда спиртте жана эфирде жакшы эрийт. Аны туюк айнек түтүкчөнүн ичинде тез ысытканда $\sim 208^{\circ}\text{C}$ да балкып эрийт, бирок фтал кислотасынын балкып эрүү температурасы так эмес, анткени 208°C нын тегерегинде анын молекуласынан суу бөлүнүп чыга баштайт да кислотанын ангидриди пайда болот.

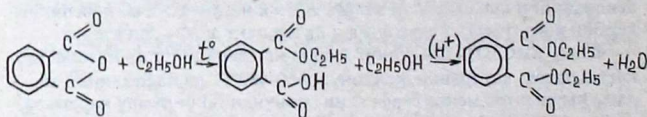
Фтал кислотасы бензой кислотасына салыштырганда күчтүү кислота, анын диссоциация константасы (0°C да) $1,22 \cdot 10^{-3}$ кө барабар.

Техникада фтал кислотасы эмес анын ангидриди көп колдонулат.

ФТАЛ АНГИДРИДИ жогоруда айтылгандай нафталинди жана о-кислолду кычкылдандыруудан алынат. Ал ийне же призма түрүндөгү кристалл. Фтал ангидриди 131°C да балкып эрип, 285°C да кайнайт.

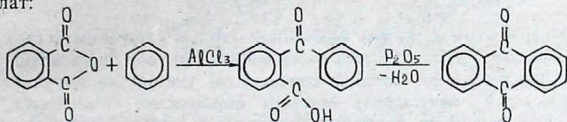
Фтал ангидриди ар түрдүү алкил чайырларын (полиэфирлерди), көп сандаган боёкторду, эриткичтерди, пластификаторлорду ж.б. эл чарбасында колдонулуучу заттарды алуудагы баштапкы продукт.

Азыркы мезгилде өнөр жайларда чыгарылган фтал ангидридинин дээрлик жарымы фтал кислотасынын метил, этил, бутил жана андан жогорку алкил эфирлерин алууга жумшалат. Фтал ангидридине спиртни кошуп (маселен этил спиртин) ысытуудан, фтал кислотасынын толук эмес, аны минералдык кислоталардын катышуусунда этерификациялоодон толук эфири алынат:



Фтал кислотасынын эфирлери негизинен синтетикалык полимерлерге пластификаторлор, ал эми бутил жана октил эфирлери жогорку температурада кайноочу эриткичтер, метил, этил жана бутил эфирлери кан соргуч чымын-чиркейлерди чочутуучу заттар (репеленттер) катары колдонулат.

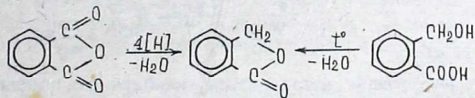
Фтал ангидриди Фриделдин-Крафтстын реакциясына оңой кирет. Реакцияга адегенде ангидриддин молекуласындагы карбонил тобунун ($>C=O$) бири катышат. Маселен Фриделдин-Крафтстын реакциясы боюнча бензол менен фтал ангидридинен о-бензоилбензой кислотасы алынат. Ал фосфордун ангидридинин катышуусунда суунун молекуласын бөлүп чыгарып, антрохинонду пайда кылат:



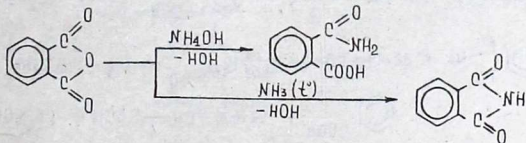
(Антрахинон жөнүндө XI бөлүмдү карагыла)

Фтал ангидриди күкүрт кислотасынын же хлордуу цинктин катышуусунда эки молекула фенол менен конденсация реакциясына кирет (Фриделдин-Крафтстын реакциясы, 97-бетти карагыла).

Фтал ангидридин натрийдин амальгамасы менен калыбына келтирүүдөн $74^{\circ}C$ да балкып эрип, $290^{\circ}C$ да кайноочу о-оксиметилбензой кислотасынын лактону пайда болот. Пайда болгон лактон фталид деп аталып, ал о-оксиметилбензой кислотасын ысытуудан да алынат:

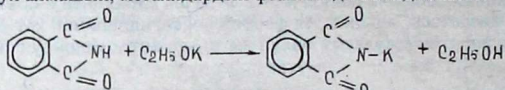


Фтал ангидриди аммиак менен реакцияга киришинен эки продукт алынат. Төмөнкү температурада аммиактын суудагы эритмеси менен фтал ангидридинен фталамин кислотасы, ысытылган фтал ангидриди аркылуу газ түрүндөгү аммиакты өткөрүүдөн фтал кислотасынын имида (фталимид) пайда болот:

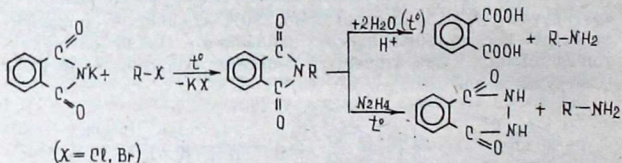


Фталамин кислотасы фталимиддин толук эмес гидролизденишинен да алынат. Фталамин кислотасы менен фталимид антронил кислотасын алуудагы аралык продуктулар болуп эсептелет (190-беттеги Гофмандын кайра топтоштуруу реакциясын карагыла).

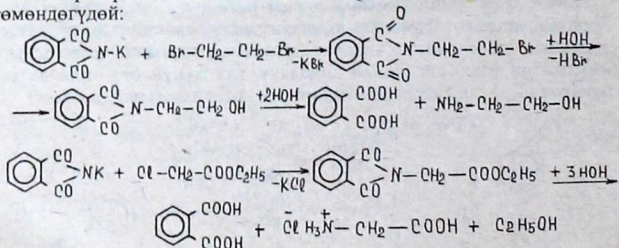
Фталимид 238°C балкып эрип, бууга оңой айлануучу кристалл. Ал начар кислоталык касиетке ээ болгондуктан, фталимидге щелочтуу металлдардын алкоголяттарын таасир кылганда анын амид тобундагы суутектин атому калийдин же натрийдин атому менен орун алмашып, металлдардын фталимидин пайда кылат:



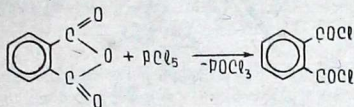
Пайда болгон калийдин фталимида майлар катарындагы биринчилик аминдерди, айрыкча составында амин тобу бар аралаш функционалдуу бирикмелерди синтездөөдө кеңири колдонулат (З.Габриэлдин синтездери). Маселен биринчилик аминдерди алуу үчүн калийдин фталимидин алкилдеп, пайда болгон N-алкилфталимидди 20 % түү туз кислотасынын же щелочтун чөйрөсүндө гидролиздөө керек. Бирок, N-алкилфталимидди гидразинолиздөөдөн (гидразингидрат менен ысытуу) биринчилик амиддин чыгыш алда канча көп болот:



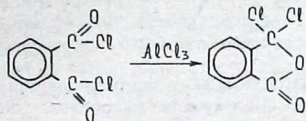
Ал эми Габриэлдин методу менен калийдин фталимидинен амин спирттерин жана амин кислоталарын синтездөө схемалары төмөндөгүдөй:



Фтал ангидриди фосфордун хлориди (V) менен реакцияга кирip, 16°C да балкып эрүүчү фтал кислотасынын хлорангидридин (фталилхлоридди) пайда кылат:



Фталилхлорид хлордуу алюминийдин таасири менен 89°C балкып эрүүчү анын циклдүү формасына изомерленет:

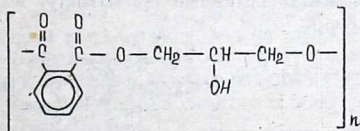


Фталилхлориддин циклсиз формасы аммиак жана анилин менен өтө тез реакцияга кирет. Фталилхлориддин эң кызыктуу химиялык касиеттери анын эки изомеринен тең реакциянын акырында бирдей продуктылар алынат.

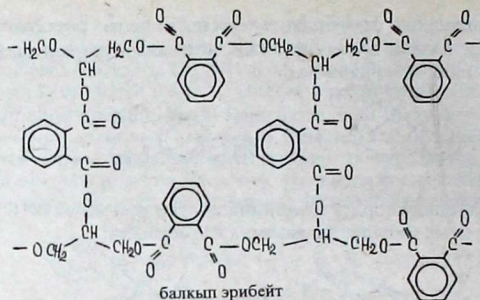
Өндүрүштө чыгарылган фтал ангидридинин көпчүлүгү полиэфир чайырларын синтездеп алууга жумшалат. Полиэфир чайырларынын жөнөкөйү глифтал полимери фтал ангидридинин глицерин менен поликонденсацияланышынан алынат.

Глифтал полимерлери негизинен эмалдарды, тиштин протездерин жана ал полимерлердин химиялык жол менен модификацияланган (өзгөртүлгөн) түрлөрү ар түрдүү сырларды жана кээ бир сууда эрүүчү боёкторду (маселен люцитти) алууда колдонулат.

Жогорулатылган температурада фтал ангидриди менен глицериндин поликонденсацияланышынан балкып эрүүчү түз сызыктуу жана балкып эрибей турган тор сыяктуу эки полимер алынат. Алардын түзүлүшү төмөндөгүдөй:



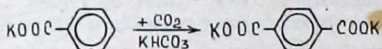
балкып эрийт



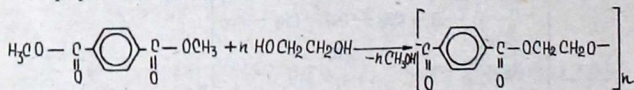
ИЗОФТАЛ КИСЛОТАСЫ — кадимки шартта 348°C да балкып эрүүчү кристалл. Молекуладагы карбоксил топтору ядронун 1,3-абалдарында жайланышкандыктан (бири-биринен алыс жайланышкандыктан) изофтал кислотасы ангидриди пайда кыла албайт.

ТЕРЕФТАЛ КИСЛОТАСЫ — балкып эрүү температурасына жетпей ~300°C да буу абалына өтүп кетүүчү аморфттуу порошок; сууда жана органикалык эриткичтерде начар эрийт.

Терефтал кислотасы өнөр жайларда негизинен п-килолду кычкылдандыруудан алынат. Мындан башка аны 340°C да, 300 атм. басымдын астында, калийдин бикарбонатынын катышуусунда бензой кислотасынын калий тузун карбоксилдөө менен да синтездөөгө болот:



Терефтал кислотасынан өнөр жайларда полиэфир буласы болгон полиэтилентерефталат же лавсан (Англияда терилен, АКШда дакрон) алынат. Лавсанды синтездөөдө үчүн адегенде терефтал кислотасынын метил эфири алуу керек. Ал эфирдин этиленгликоль менен поликонденсацияланышынан түз сызыктуу полиэтилентерефталат пайда болот:



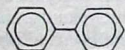
Полиэтилентерефталаттан жогорку сапаттуу кездемелер чыгарылат.

XI БӨЛҮМ

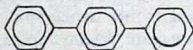
КӨП ЯДРОЛУУ АРОМАТИКАЛЫК УГЛЕВОДОРОДДОР (КӨП ЯДРОЛУУ АРЕНДЕР) ЖАНА АЛАРДЫН ТУУНДУЛАРЫ

Бир эле молекулада эки же андан көп бензолдун ядросу бар углеводороддор көп ядролуу ароматикалык углеводороддор (көп ядролуу арендер) деп аталат. Көп ядролуу ароматикалык углеводороддор конденсацияланбаган жана конденсацияланган болуп экиге бөлүнөт.

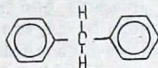
Конденсацияланбаган көп ядролуу ароматикалык углеводороддордун молекулаларында бензолдун ядролору бири-бири менен түздөн-түз же ачык чынжырлуу көмүртектин атомдору (чектүү, этилен жана ацетилен көмүртек атомдору) аркылуу байланышат. Маселен:



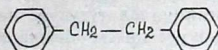
дифенил



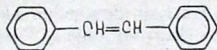
п-дифенилбензол



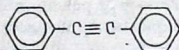
дифенилметан



симм. дифенилэтан
(дибензил)



симм. дифенилэтилен

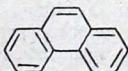


дифенилацетилен

Конденсацияланган көп ядролуу ароматикалык углеводороддордун молекулаларында бензолдун ядролоруна бирдей тиешелүү болгон жалпыланган көмүртектин атомдору болот. Маселен:



нафталин



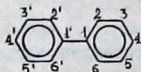
фенантрэн

ж.б.лар

Мындай көп ядролуу углеводороддор жана айрыкча алардын туундулары жогоруда бир нече ирет кездешкен (маселен 51 - , 89 - , 91 - , 97 - , 100 - , 105 - , 121 - , 126 - , 127 - , 194 - , 195 -беттерди карагыла). Төмөндө ушулар сыяктуу углеводороддор жана алардын туундулары каралган.

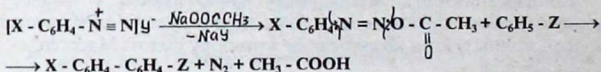
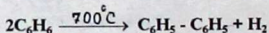
**А. БЕНЗОЛДУН ЯДРОЛУРУ БИРИ-БИРИ МЕНЕН ТҮЗДӨН-ТҮЗ
БАЙЛАНЫШКАН КОНДЕНСАЦИЯЛАНБАГАН КӨП ЯДРОЛУУ
АРОМАТИКАЛЫК УГЛЕВОДОРОДДОР ЖАНА АЛАРДЫН
ТУУНДУЛАРЫ**

Конденсацияланбаган көп ядролуу ароматикалык углеводороддордун (көп ядролуу арендердин) эң жөнөкөйү — дифенил (бифенил). Анын молекуласы бири-бири менен жөнөкөй байланыш аркылуу байланышкан эки бензолдун шакекчесинен турат (формуласы жогоруда келтирилген). Молекуладагы бензол шакекчелеринин көмүртек атомдору төмөндөгүдөй цифралар менен белгилет:

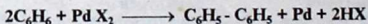


Буллардын 2,6,2',6' орто-, 3,5,3',5' мета-, 4,4' пара- көмүртек атомдору болуп эсептелет.

Дифенил бир аз санда таш көмүрдүн чайырынын составында кезигет. Ал синтетикалык жолдор менен эркин фенил радикалдарын (же фенил радикалдарынын туундуларын) пайда кылган бардык реакциялардан алынат. Маселен Вюрцтин-Фиттигдин жана Ульмандын реакциялары боюнча (76-бетти карагыла), бензолдун буусун кызарганга чейин ысытылган металл түтүкчөсүнөн өткөрүүдөн (Бертло) жана М.Гомбергдин реакциясы боюнча diaзоний туздарын (же алардын гомологдорун) натрийдин ацетатынын катышуусунда азоайкалыштыруу реакциясына кирүүгө жөндөмсүз болгон ароматикалык бирикмелерге таасир кылуудан:



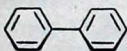
Кийинки жылдарда палладийдин туздарынын катышуусунда бензолдун жана анын гомологдорунун димерлөө реакциясына киришинен дифенилди жана анын гомологдорун алуу сунуш кылынган:



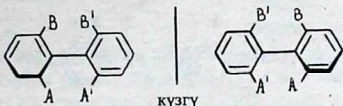
Бул реакцияда палладий металл түрүндө эркин бөлүнүп чыгат. Эгерде реакция жүрүп жаткан аралашма аркылуу кычкылтектеги өткөрсө, палладийдин иону (Pd^{2+}) пайда болот.

Дифенил жана анын гомологдору бир аз мүнөздүү жыты бар түссүз кристаллдар. Дифенил 70,5°C да балкып эрип, 254°C да кайнайт. Ал жогорку температурага өтө туруктуу бирикме.

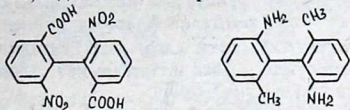
Рентгенографиялык изилдөөлөр көрсөткөндөй дифенилдин бензол ядролору жалпак болуп, бир тегиздикте жайланышкан:



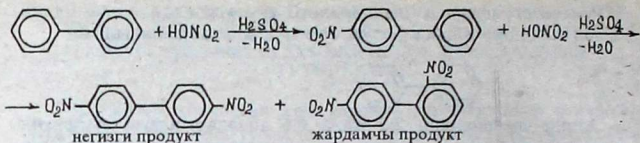
Эгерде дифенилдин 2,2' жана 6,6' абалдарындагы суутектин атомдору орун алмашкан атомдордун топторунун көлөмү чоң болсо, эки ядронун ортосунда эркин айлануу болбой калып (мейкиндик тосколдугу болгондуктан), шакекчелер бири-бирине перпендикулярдуу жайланышып калат да аларда оптикалык изомер пайда болот:



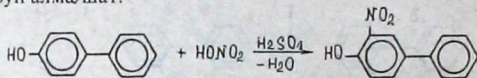
Мындай изомерлер атропоизомерлер (а-болбогон, тропо-айлануу, б.а. айлануу болбогон) деп аталат. Маселен төмөнкү бирикмелердин атропоизомерлери белгилүү: 6,6' - динитродифен кислотасы о,о'-диамин- о,о'-дитолил ж.б.лар.



Дифенилдин химиялык касиеттери бензолдукуна окшош болуп, негизинен анын молекуласында электрофилдик орун алмашуу реакциялары жүрөт (маселен нитрлөө, хлорирлөө, сульфурлөө ж.б.). Фенил радикалы биринчи тектеги орун алмашкан атомдордун топторуна тиешелүү болгондуктан электрофилдик реагенттер негизинен дифенилдин экинчи ядросунун 4-, бир аз санда 2-көмүртектин атомдорундагы суутектин атомдору менен орун алмашат. Молекуладагы экинчи суутектин атому электрофилдик реагенттерге орун алмашуусу биринчи орун алмашкан атомдордун же атомдордун топторунун мүнөзүнө көз каранды болот. Эгерде биринчи орун алмашкан атомдор же атомдордун топтору галогендер, нитро топ же сульфо топ болсо, экинчи орун алмашуучу электрофилдер экинчи ядронун (орун алмашпаган) негизинен 4-, бир аз санда 2-көмүртөк атомундагы суутектин атомдору менен орун алмашат. Маселен дифенилди нитрлөөдө адегенде 4-нитродифенил, андан ары негизинен 4,4' - динитродифенил жана бир аз санда 2,4' - динитродифенил алынат:



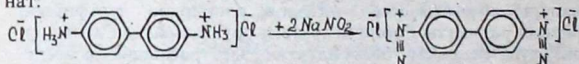
Ал эми дифенилдин молекуласында -ОН тобу болсо (4-көмүр-тектин атомунда), экинчи орун алмашуучу электрофилдик атомдор же атомдордун топтору (маселен, -Cl же -NO₂) ошол эле ядродогу 3-көмүртектин атомдорундагы суутектин атому менен орун алмашат:



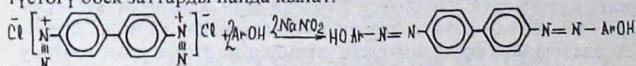
Дифенил жогорку температурага өтө чыдамдуу болгондуктан өнөр жайларда, айрыкча химия өнөр жайларында, реакторлорду ысытуу үчүн дифенил эфири менен бирдикте жылуулук алып жүрүүчү зат катарында колдонулат.

Дифенилдин айрым бир туундулары боёк заттарды синтездөөдөгү аралык продукт болуп эсептелет. Алардын ичинен негиздүүсүнүн бири — бензидин (126-бетти карагыла). Бензидинден өнөр жайларда бензидин тобундагы боёк заттар алынат. Алардын түзүлүшү азобоёктордун түзүлүшүнө окшош.

Бензидинден боёк заттарды синтездөө үчүн адегенде бензидиндин туздарын диазотирлөө керек. Андан тетразоний туздары алынат:



Пайда болгон тетразоний туздары ароматикалык аминдер же фенолдор менен азойкалыштыруу реакциясына кирип, ар түрдүү түстөгү боёк заттарды пайда кылат:

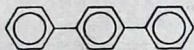


(Ar - ядродо -NH₂, -SO₃H, -OCH₃ ж.д.у.с. орун алмашкан атомдордун топтору бар ароматикалык углеводороддордун калдыгы)

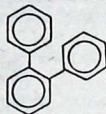
Бензидин тобундагы боёктордун көпчүлүгү пахтадан жасалган кездемелерди түздөн-түз эле кара, кочкул кызыл жана көк түстөргө боёт. Мындай боёктор с у б с т а н т и в д ү ү (түздөн-түз боёчу) боёктор деп аталат.

Бензидин тобундагы боёктордун практикада маанилүүсүнүн бири — кызыл конго. Кызыл конго боёк катары гана эмес, химиялык лабораторияларда индикатор катарында да колдонулат (кызыл конго жөнүндө 231-бетти карагыла).

Бензолдун буусун кызарганга чейин ысытылган металл түтүкчөсүнөн өткөргөндө дифенил менен катар дагы эки дифенилбензол пайда болот:

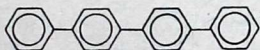


п-дифенилбензол
(терфенил)

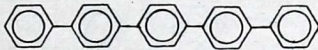


о-дифенилбензол

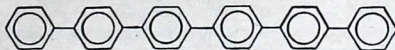
Молекулада төрт, беш жана алты бензолдун ядросу бири-бири менен түз сызыктуу жөнөкөй байланыштар аркылуу байланышкан полифенилендер да синтетикалык жолдор менен алынган. Алардын түзүлүшү жана аттары төмөндөгүдөй:



кватерфенил

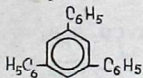


квинкифенил

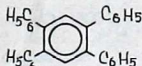


сексифенил

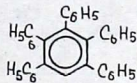
Булардан башка бензолдун ядросундагы үч, төрт, беш жана алты суутектин атомдору фенил радикалдары менен орун алмашкан полифенилбензолдор да белгилүү. Маселен:



симм. трифенилбензол



тетрафенилбензол



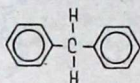
пентафенилбензол

Бул полифенилендердин бардыгы температурага өтө чыдамдуу жогорку температурада балкып эрүүчү түссүз кристаллдар. Алардын айрым бирлеринин балкып эрүү температуралары төмөндөгүдөй:

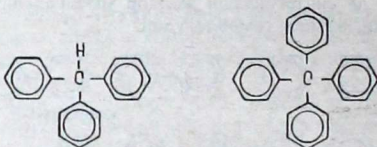
- терфенилдики 213°C
- кватерфенилдики 320°C
- квинкифенилдики 395°C
- сексифенилдики 475°
- пентафенилбензолдуку 252°
- гексафенилбензолдуку 450°

**Б. БЕНЗОЛДУН ЯДРОЛУУ ШАКЕКЧЕГЕ КИРБЕГЕН
КӨМҮРТЕКТИН АТОМДОРУ АРКЫЛУУ БАЙЛАНЫШКАН КӨП
ЯДРОЛУУ АРОМАТИКАЛЫК УГЛЕВОДОРОДДОР ЖАНА АЛАРДЫН
ТУУНДУЛАРЫ**

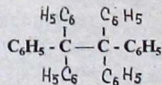
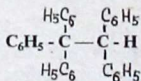
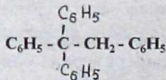
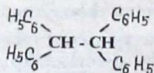
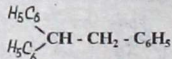
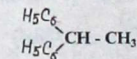
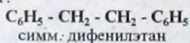
Бул класска тиешелүү болгон углеводороддордун эң жөнөкөйү — дифенилметан. Дифенилметан метандын молекуласындагы эки суутектин атому эки фенил радикалы менен орун алмашкан бирикме:



Метандын калган атомдорун фенил радикалдары менен орун алмаштыруудан трифенилметан жана тетрафенилметан пайда болот:



Метандын кийинки гомологу этандын молекуласындагы суутектин атомдорун эки жана андан көп фенил радикалдарына орун алмаштыруудан төмөндөгүдөй көп ядролуу углеводороддор алынат:



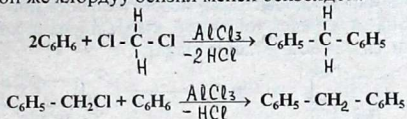
Демек, пропандын, бутандын ж.б. чектүү углеводороддордун эки жана андан көп суутек атомдорун фенил радикалдарына орун

алмаштыруудан чексиз сандагы көп ядролуу ароматикалык углеводороддор пайда болот. Булардан башка этилен, ацетилен жана да кумуляцияланган, конъюгерлешкен диендердин жана полииндердин молекулаларында эки жана андан көп фенил радикалдары бар көп ядролуу ароматикалык углеводороддор да белгилүү.

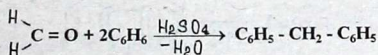
Төмөндө ушундай углеводороддордун айрым бирлери жана алардын туундулары каралган.

ДИФЕНИЛМЕТАНДЫ же бензилбензолду төмөндөгүдөй жолдор менен синтездөөгө болот:

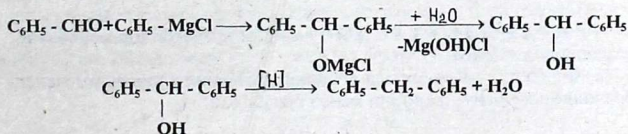
а) Фриделдин-Крафтстын реакциясы боюнча дихлорметан менен бензолдон же хлордуу бензил менен бензолдон:



б) Кумурска альдегидинин бензол менен конденсацияланышынан:



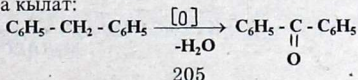
в) Бензальдегидге ароматикалык металлорганикалык бирикмелерди таасир кылуудан дифенилкарбинол, аны калыбына келтирүүдөн дифенилметан алынат:



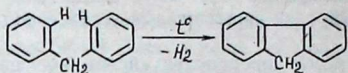
г) Бензофенолду калыбына келтирүүдөн (173-бетти карагыла).

Дифенилметан 27°C да балкып эрип, 262°C да кайноочу, апельсиндин жыты сыяктуу жыттуу, спирт менен эфирде жакшы эрүүчү кристалл.

Дифенилметанга ароматикалык углеводороддордун (маселен бензолдун жана толуолдун) бардык химиялык касиеттери мүнөздүү. Ага өзгөчө мүнөздөгү реакциялар да тиешелүү. Маселен дифенилметан кычкылдануу реакциясына оной кирип, бензофенонду (172-бет) пайда кылат:

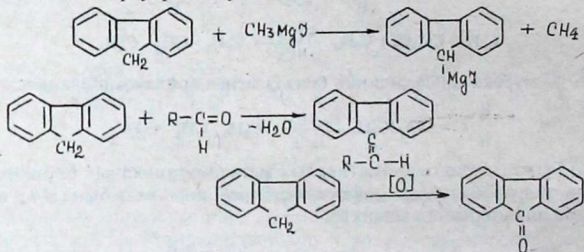


Дифенилметанды кызарганга чейин ысытылган металл түтүкчөсүнөн өткөргөндө анын молекуласында конденсация жүрүп, о,о'-дифенилметан же флуорен алынат:



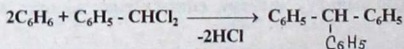
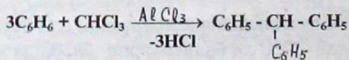
Флуорен бир аз санда таш көмүрдүн чайырында кезигет. Флуорен 116°С да балкып эрип, 295°С да кайноочу кызгылт-көк түстөгү кристалл.

Флуорендин метилен тобундагы суутектин атому металлдар менен орун алмашат, альдегиддер менен конденсация реакциясына кирет жана да метилен тобу оңой кычкылданып, конденсацияланган кетон флуоренонду пайда кылат:

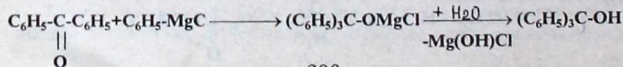


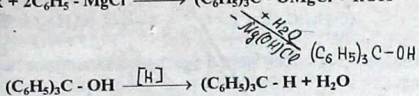
ТРИ ФЕНИЛМЕТАН ДЫ төмөндөгүдөй жолдор менен синтездеп алууга болот:

а) Фриделдин-Крафтстын реакциясы боюнча хлороформ менен бензолдон же бензальхлорид менен бензолдон:

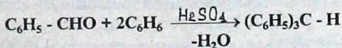


б) Ароматикалык катардагы Гриньярдын реактивдерин таза ароматикалык кетондорго же ароматикалык кислоталардын тааал эфирлерине таасир кылуудан трифенилкарбинол пайда болот. Аны калыбына келтирүүдөн трифенилметан алынат:

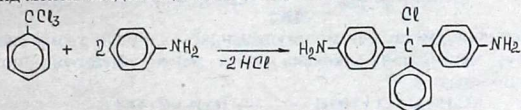




в) Катаал шартта (маселен концентрацияланган күкүрт кислотасынын катышуусунда) ароматикалык оксобирикмелерге ароматикалык углеводороддорду таасир кылуудан:



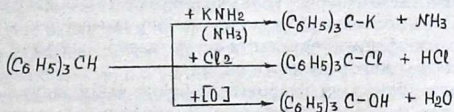
г) Трифенилметандын кээ бир туундуларын алуу жогоруда каралган (439-жана 163 -беттерди карагыла). Булардан башка, анын айрым бир туундулары ароматикалык аминдердин бензотрихлорид менен конденсацияланышынан алынат:



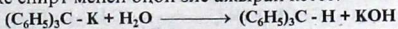
п,п'-диаминтрифенилхлорметан

Трифенилметан 92°C да балкып эрип, 359°C да кайноочу түссүз кристалл. Ал спиртте, эфирде жана бензолдо жакшы эрийт.

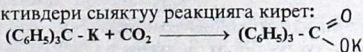
Трифенилметандын молекуласындагы үчүнчүлүк көмүртектин атомундагы суутектин атому өтө кыймылдуу келип, металлдар менен оной эле орун алмашат. Маселен ага суюк аммиактагы калийдин амидин таасир кылуудан кызыл түстөгү калийдин трифенилметилиди пайда болот. Трифенилметанга хлордун же бромдун молекуласын таасир кылуудан хлор-же бромтрифенилметан, кычкылдандыруудан трифенилкарбинол алынат:

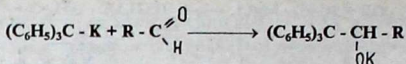


ТРИФЕНИЛМЕТИЛКАЛИЙ — реакцияга өтө жөндөмдүү бирикме. Ал суу же спирт менен оной эле ажырап кетет:

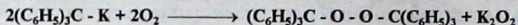


Ал көмүртектин кош оксиди жана оксобирикмелер менен Гриньярдын реактивдери сыяктуу реакцияга кирет:

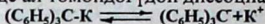




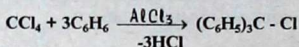
Абадагы кычкылтек менен трифенилметилдин пероксидин пайда кылат:



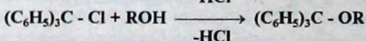
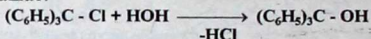
Трифенилметилкалийдин молекуласы иондук байланыш менен байланышып, анын эфирдеги эритмеси электр тогун өткөрөт, б.а. эфирдин эритмесинде ал төмөндөгүдөй диссоциацияланат:



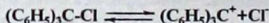
ТРИФЕНИЛХЛОРЕТАН — кадимки шартта 113°C да балкып эрүүчү кристалл. Ал Фриделдин-Крафтстын реакциясы боюнча төртхлордуу көмүртек менен бензолдон алынат:



Трифенилхлорметандын молекуласындагы хлордун атому гидроксид (суу менен) жана алкоксид (спирт менен) топторуна оңой эле орун алмашат:



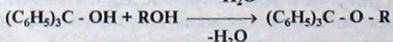
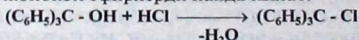
Трифенилхлорметандын суюк күкүрттүү ангидриддеги (SO₂) эритмеси трифенилметил катионго жана хлордун анионуна диссоциацияланат:



Мындай диссоциация суунун жана спирттин эритмесинде байкалбайт, анткени анын молекуласында жогоруда көрсөтүлгөндөй гидролиз жана алкоголиз реакциялары жүрүп кетет.

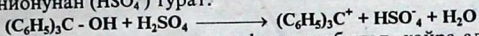
ТРИФЕНИЛКАРБИНОЛ — кадимки шартта 162°C да балкып эрүүчү кристалл. Ал магнийорганикалык бирикмелердин жардамы менен же трифенилхлорметанга сууну таасир кылуудан алынат (реакциялары жогоруда келтирилген).

Трифенилкарбинолдун гидроксид тобу өтө кыймылдуу келип, хлордуу суутек менен реакцияга кирип, трифенилхлорметанды, минералдык кислоталардын катышуусунда спирттер менен реакцияга кирип, жөнөкөй эфирлерди пайда кылат:



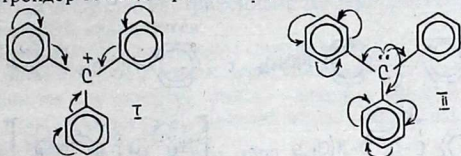
Трифенилкарбинолдун концентрацияланган күкүрт кислота-сындагы эритмеси түстүү болот, анткени ал эритмеде трифенил-

метил катионунан $[(C_6H_5)_3C^+]$ жана күкүрт кислотасынын калдыгынын анионуна (HSO_4^-) турат:



Бул эритмени өтө суюлтканда трифенилкарбинол кайра алынат. Натыйжада трифенилкарбинол начар негиздүүлүк касиетке ээ.

Демек, трифенилметандын эң жөнөкөй туундуларынын касиеттеринен (трифенилметилкалийдин, трифенилхлорметандын жана трифенилкарбинолдун) көрүнгөндөй трифенилметил тобу ар кандай эритмелерде же карбокатион, же карбанион түрүндө болот экен. Мындай иондор өтө туруктуу, анткени борбордогу көмүртектин атомдорундагы он жана терс заряддарга үч фенил топторундагы п-электрондор төмөндөгүдөй таасирин тийгизет:



Бул схемалардын биринчисинде, үч фенил топторундагы п-электрондордун борбордогу карбокатионду көздөй жылышкандыктан ал катиондун зарядынын чоңдугу бир кыйла төмөндөйт, ал эми экинчи схемада карбаниондун терс заряды үч фенил топторун көздөй жылышып, терс заряддын чоңдугу да азаят. Натыйжада жогорудагы эки кубулушта тең системанын туруктуулугу жогорулайт.

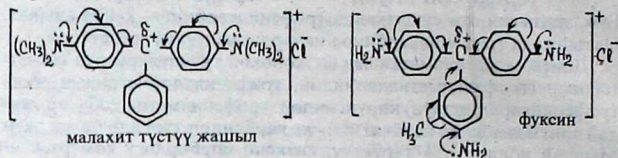
Трифенилметандын туундулары практикада боёк заттары катары колдонулат, анткени анын иондору хромофордук касиетке ээ. Трифенилметандын фенил радикалдарындагы бир, эки же үч суутектин атомдорун ауксохромдук касиеттерге ээ болгон амин жана гидроксид топторуна орун алмаштыруудан эки түрдүү боёк заттары алынат: а) розалиндер, б) ауриндер.

Эгерде трифенилметандын туундуларынын составындагы ауксохромдук топтор амин топтору болсо розалиндер, алар гидроксид топтору болсо, ауриндер деп аталат.

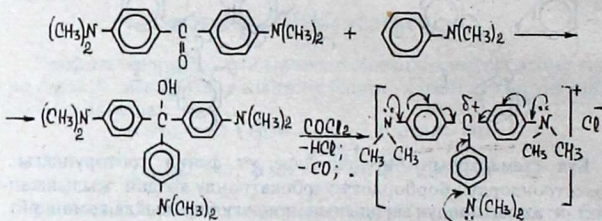
Розалиндерге төмөндөгүдөй боёктор тиешелүү: малахит түстүү жашыл, фуксин (м-метил-п-триаминтрифенилхлорметан), Михлердин кетону (173-бетти карагыла), п,п',п''- [-N, N', N''-гексаметил]-триаминтрифенилхлорметан ж.б.

Малахит түстүү жашыл пахтадан жана жүндөн жасалган кездемелерди, жибектерди жашыл түскө боёт.

Фуксиндин эритмеси кызыл, анын кристаллы жашыл түстө болот. Малахит түстүү жашыл менен фуксиндин түзүлүштөрү төмөндөгүдөй:

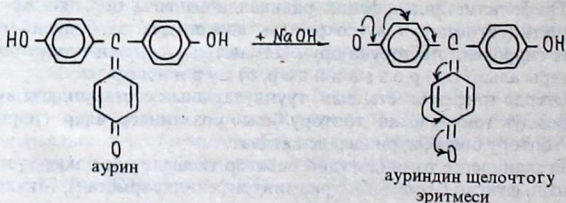


Кызгылт көк түстөгү п,п',п'' [N, N', N'' - гексаметил]-триамин-трифенилхлорметанды алуу схемасы жана анын түзүлүшү төмөндө келтирилген:



Ауриндерге - кристалл кезиндеги жана щелочтордун эритмесиндеги ауриндин өзү жана жогоруда каралган (97-бет) нейтралдуу чөйрөдө түссүз, щелочтордун чөйрөсүндө кызыл түстөгү фенол-фталеин ж.б. тиешелүү.

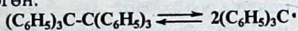
Ауриндин кристалл кезиндеги жана щелочтогу эритмесинин түзүлүшү төмөндөгүдөй:



1900-жылы М. Гомберг инертүү чөйрөдө (CO₂) трифенилхлорметанга майдаланган цинкти таасир кылуу менен (ошондой эле жезди, сымапты жана күмүштү) гексафенилэтанды синтездөөгө аракеттенген:

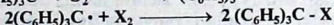
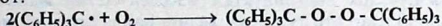


Бирок, алынган продукт гексафенилэтандын касиеттеринен айырмаланып, өзгөчө касиеттерге ээ. Маселен ал бензолдо же башка органикалык эриткичтерде эрип, сары түстөгү эритмени пайда кылат. Абадагы кычкылтекти, ошондой эле галогендерди (хлорду, бромду жана иодду) өтө тез сиңирип алат. Мындай кубулушту Гомберг гексафенилметан эритмеде үч валенттүү көмүртектин атому бар эки эркин трифенилметил радикалдарына диссоциацияланат деп түшүндүргөн:



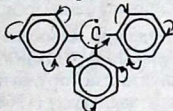
Чындыгында эле “гексафенилэтан” деп аталган бирикме эритмеде туруктуу болгон трифенилметил радикалдарынан тураары кийинчерээк далилденген.

Трифенилметил радикалы сары түстөгү зат. Жогорудагы аталган элементтерди (кычкылтекти жана галогендерди) трифенилметилдин тез сиңирип алуу себеби — алардын ортосунда төмөндөгүдөй реакциялар жүрүп, пероксид жана трифенилгалогенметандар пайда болот:

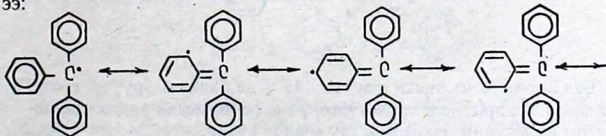


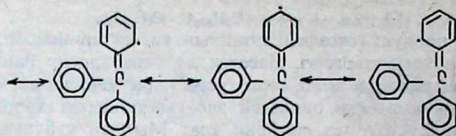
(x=Cl, Br, J)

Трифенилметил радикалы кадимки шартта эң туруктуу эркин радикалдардын бири, анткени — эркин радикалдагы үч бензолдун ядросу бир тегиздикте жайланышып, көмүртектин атомундагы кошоктошпогон жалгыз электрон үч бензолдун ядросундагы электрондор менен төмөндөгүдөй конъюгирлешкен абалда болот:



Демек, эркин радикалдагы жалгыз электрон борбордогу бир эле көмүртектин атомунда гана топтолбостон, ал үч фенилдин бардык о- жана п-көмүртек атомдорунда да болот. Натыйжада трифенилметил радикалы төмөндөгүдөй мезомердик түзүлүшкө ээ:





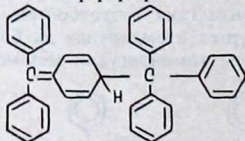
ж.д.у.с. болуп, үчүнчү бензолдун ядросунда да дагы үч эркин радикалды пайда кылат. Демек, мындай радикал туруктуу келет жана аны эркин түрүндө бөлүп алууга болот.

Трифенилметилдин фенол радикалдарындагы п-көмүртек атомдорундагы суутектин атомдорун электрондук булуттарды өзүн көздөй тарткан атомдордун топтору менен орун алмаштыруудан, радикалдын туруктуулугу дагы бир кыйла жогорулайт. Маселен мындай туруктуу радикалга п,п',п''-тринитротрифенилметил радикалы $[(p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{C}\cdot]$ тиешелүү.

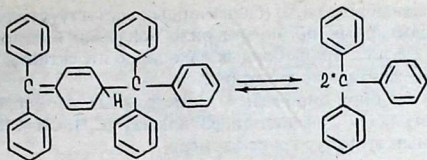
Трифенилметил радикалынан айырмаланып, майлар катарындагы чектүү углеводороддордун радикалдарында жогорудагыдай конъюгирлешүү жок болгондуктан (маселен метил жана этил радикалдарында) алар өтө туруксуз келип, пайда болоору менен эл димерлөө реакцияларына кирип, туруктуу бирикмелерди (маселен этанды жана бутанды) пайда кылат. Мындай радикалдарды кадимки шартта эркин түрүндө бөлүп алуу мүмкүн эмес.

Практикада көптөгөн органикалык реакциялар эркин радикалдардын пайда болушу менен жүрөт. Мындай реакцияларга маселен парафиндерди галогендөө, кычкылдандыруу, нитрлөө, крекинг процесси, көптөгөн каныкпаган бирикмелердин полимерлешиши ж.б. тиешелүү.

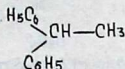
Трифенилхлорметандан синтезделип алынган "гексафенилэтан" деп аталган заттын молекуласында $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ мейкиндик тоскоолдугу көп болгондуктан жогорудагыдай структураны пайда кыла албайт. Кийинки жылдарда (1968-1969) далилденгендей анын чыныгы түзүлүшү төмөндөгүдөй:



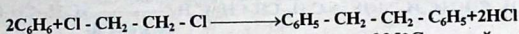
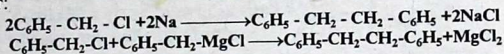
Бул бирикме кадимки шартта 147°C да балкып эрүүчү, түссүз кристалл. Ал эритмеде сары түстөгү трифенилметил радикалы менен төмөндөгүдөй тең салмактуу абалда турат:



Этандын молекуласындагы эки суутектин атомун эки фенил тобуна орун алмаштыруудан анын эки изомери пайда болот: симметриялуу же 1,2-дифенилэтан ($C_6H_5-CH_2-CH_2-C_6H_5$), экинчи, симметриясы жок же 1,1-дифенилэтан:

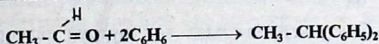


Симм. дифенилэтан (дибензил деп да аталат) хлордуу бензилге металл түрүндөгү натрийди таасир кылуудан (Вюрцтин реакциясы) же хлордуу бензил менен бензилмагнийгалогенидден, же 1,2-дихлорэтан менен бензолдон (Фриделдин-Крафтстын реакциясы) алынат:



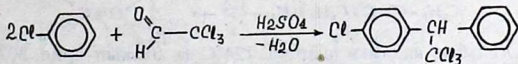
Симм. дифенилэтан $52^\circ C$ да балкып эрип, $285^\circ C$ да кайноочу, түссүз кристалл.

Симм. жок дифенилэтан күкүрт кислотасынын катышуусунда уксус альдегидинин бензол менен конденсацияланышынан алынат:



1,1-Дифенилэтан кадимки шартта $272^\circ C$ да кайноочу түссүз суюктук.

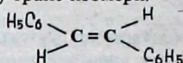
Кийинки жылдарга чейин айыл чарбасында ДДТ деп аталган (п,п'-дихлордифенилтрихлорэтан) симм. жок дифенилэтандын туундусу инсектицид катарында кеңири колдонулуп келген. ДДТ өнөр жайларда күкүрт кислотасынын катышуусунда хлорбензолдун хлораль менен конденсацияланышынан алынган:



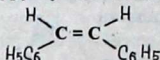
ДДТ жердин кыртышында жай ажырап, сугат суулардын агымы менен өзгөрбөстөн океандарга, деңиздерге жана көлдөргө барып

кошулуп, жаныбарлардын (балыктардын, канаттуулардын), ошондой эле адамдардын организмдерине чоң зыян келтиргендиктен азыркы кезде ал дээрлик бардык өлкөлөрдө инсектицид катарында практика жүзүндө колдонулбайт.

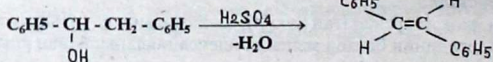
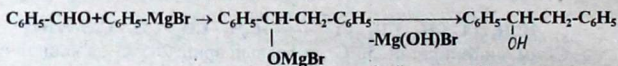
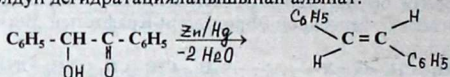
Этиленден бири-бири менен геометриялык изомерлер болгон эки симметриялуу дифенилэтилен алынат ($C_6H_5-CH=CH-C_6H_5$): биринчиси анын туруктуу транс-изомери:



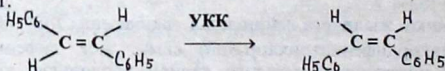
же стильбен, экинчиси туруксуз цис-изомери же изостильбен:



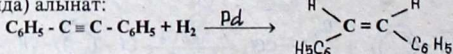
Стильбен бензоинди (164-бетти карагыла) цинктин амальгама-сы менен калыбына келтирүүдөн же бензилмагнийбромиддин бензалдегид менен реакцияга киришинен пайда болгон 1,2-дифенилэтанолдун дегидратацияланышынан алынат:



Стильбен ультра кызгылт-көк нурдун таасири менен $6^\circ C$ да балкып эрүүчү, май сыяктуу цис-изомерине (изостильбенге) изомерленет:



Изостильбен синтетикалык жол менен толанды ($C_6H_5-C \equiv C-C_6H_5$) толук эмес гидрирлөөдөн (маселен ууктурулган палладийдин катышуусунда) алынат:

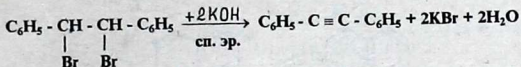


Стильбен кадимки шартта $124^\circ C$ да балкып эрип, $307^\circ C$ да кайноочу, түссүз кристалл. Стильбенге каныкпаган углеводороддордун касиеттери мүнөздүү болуп, ал галогендерди, суутекти,

галогендүү суутектерди, озонду ж.б. заттарды кошуп алат. Бирок, көлөмдүү бензол шакекчелери кош байланыштын кошуп алуусуна чоң тоскоолдугун тийгизет. Маселен транс-стильбен стиролго салыштырганда бромду 100 эсе жай ылдамдык менен кошуп алып, 1,2-дибром-1,2-дифенилэтанды пайда кылат:



Пайда болгон продуктуга калийдин жегичинин спирттеги эритмесин таасир кылуудан дифенилацетилен (толан) алынат:



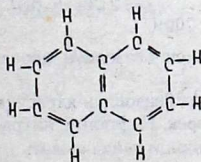
Толан 61°C да балкып эрип, 300°C да кайноочу түссүз кристалл.

Акыркы жылдарда молекулада бир нече кумуляцияланган жана конъюгирлешкен эселик байланыштары бар, жогорку температурада балкып эрүүчү, көп ядролуу түстүү ароматикалык углеводороддор практикада жарым өткөргүчтөр катарында кеңири колдонулууда. Маселен мындай заттарга молекуласында 5 ке чейинки кумуляцияланган $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, 15 ке чейинки конъюгирлешкен кош байланыштары $\text{C}_6\text{H}_5-(\text{CH}=\text{CH})_{15}-\text{C}_6\text{H}_5$ жана 8 ге чейинки үчтүк байланыштары бар $\text{C}_6\text{H}_5-(\text{C}=\text{C})_8-\text{C}_6\text{H}_5$ көп ядролуу бирикмелер тиешелүү.

В. КОНДЕНСАЦИЯЛАНГАН КӨП ЯДРОЛУУ АРОМАТИКАЛЫК УГЛЕВОДОРОДДОР ЖАНА АЛАРДЫН ТУУНДУЛАРЫ

Конденсацияланган ароматикалык углеводороддордун (молекулада жалпы көмүртектин атомдору бар арендердин) эң жөнөкөйү — нафталин. Анын молекуласында 10 көмүртектин жана 8 суутектин атомдору бар (C_{10}H_8).

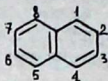
НАФТАЛИН ЖАНА АНЫН ТҮЗҮЛҮШҮ. Нафталинди биринчи жолу А.Гарден 1819-жылы таш көмүрдүн чайырынын составынан бөлүп алган. Анын структурасы конденсацияланган эки бензолдун ядросунан тураарын 1866-68-жылдарында Э.Эрленмейер менен К.Гребен сунуш кылышкан:



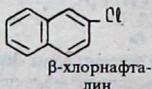
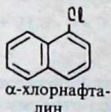
жс



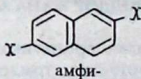
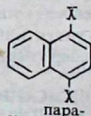
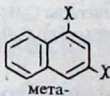
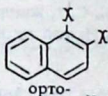
Нафталиндин молекуласындагы көмүртектердин атомдору төмөндөгүдөй номерлерге ээ:



Булардын 1,4,5,8-си α -, 2,3,6,7-си β -көмүртектердин атомдору деп аталат. Демек, нафталиндин молекуласындагы бир суутектин атому башка атом же атомдордун топтору менен орун алмашса, анын эки изомери пайда болот. Маселен:

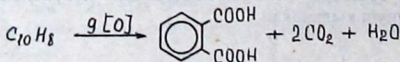


Молекуладагы эки суутектин атомун башка окшош эки атомго же атомдордун топторуна орун алмаштыруудан 10 изомери алынат. Булардын бардыгынын аттары бар, бирок практикада алардын кээ бирлери гана колдонулуп жүрөт. Аларга төмөндөгүлөр тиешелүү:



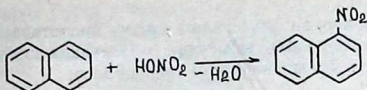
Нафталиндин түзүлүшү жогорудагы структурага туура келери айрым бир реакциялардын жана синтездердин жардамы менен далилденген:

а) Нафталинди күкүрт кислотасындагы калийдин бихроматы менен кычкылдандырганда фтал кислотасы алынат:

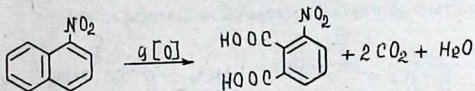


Демек, нафталиндин бир шакекчеси бензолдун ядросунан турат.

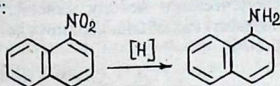
б) Нафталиндин экинчи бөлүгү да бензолдун ядросунан туура-рын далилдөө үчүн аны нитрлөө керек. Нафталин нитрлөө реакциясына оңой кирип, α -нитронафталинди пайда кылат:



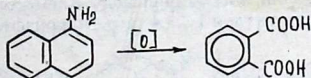
Нитро топ экинчи тектеги орун алмашкан атомдордун топторуна тиешелүү экендиги белгилүү. Ошондуктан ал топ турган бензолдун ядросунун реакцияга жөндөмдүүлүгү бир кыйла төмөн болуп, α -нитронафталинди кычкылдандырганда 3-нитрофтал кислотасы алынат:



α -Нитронафталинди калыбына келтирүүдөн α -нафтиламин пайда болот:



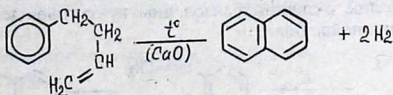
Амин тобу биринчи тектеги орун алмашкан атомдордун топторуна тиешелүү болгондуктан, ал топ турган бензолдун ядросу ар түрдүү реакцияларга өтө жөндөмдүү. Ошондуктан α -нафтиламинди кычкылдандырганда амин тобу бар бензолдун ядросу кычкылданып, фтал кислотасы алынат:



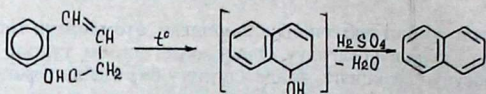
Демек, нафталиндин экинчи бөлүгү да бензолдун ядросунан турат экен.

Бул реакциялардан башка нафталиндин өзүн түздөн-түз синтездөө жолдору менен да анын түзүлүшүн далилдөөгө болот. Мисалы:

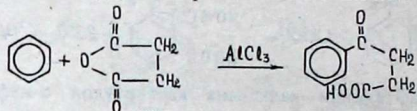
а) Кальцийдин оксидинин катышуусунда 4-фенилбутен-1ди циклодегидрилөөдөн нафталин алынат:



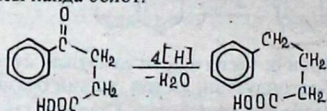
б) Фенилизокротон альдегидин күчтүү кислоталардын катышуусунда (маселен H_2SO_4) ысытууда, молекулада циклденүү жүрүп, суу бөлүнүп чыгып, нафталин пайда болот:



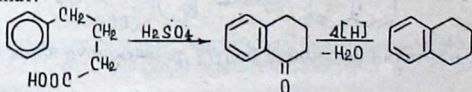
в) Бензолду акак ангидриди менен ацилдөөдөн (Фриделдин-Крафтстын методу) γ -оксокарбон кислотасы алынат:



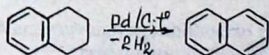
Алынган продукту Клеменсендин методу менен (туз кислотасындагы цинктин амальгамасы) калыбына келтирүүдөн 4-фенилбутан кислотасы пайда болот:



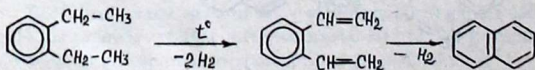
Пайда болгон затты күкүрт же фосфор кислотасы менен иштетүүдөн суу бөлүнүп чыгып, молекулада циклденүү жүрүп, 1-оксо-2,3,4-тригидронафталин, аны экинчи жолу Клеменсендин методу менен калыбына келтирүүдөн 1,2,3,4-тетрагидронафталин (тетралин) алынат:



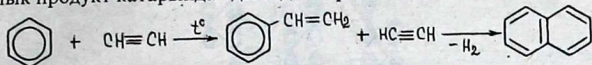
Тетралинден нафталинди алуу үчүн аны селен же көмүрдөгү палладий менен дегидрирлөө керек:



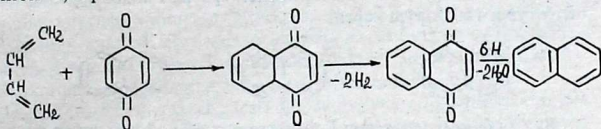
г) о-Диэтилбензолду катализаторлордун жардамы менен дегидрирлөөдөн адегенде о-дивинилбензол, аны күчтүүрөөк дегидрирлөөдөн нафталин пайда болот:



д) Бензолдун буюсу менен ацетиленди кызарганга чейин ысытылган металл түтүкчөсүнөн эткөрүүдөн нафталин алынат. Аралык продукт катарында адегенде стирол пайда болот:

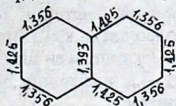


е) Дивинил менен п-хинондун конденсацияланышынан пайда болгон продуктуна адегенде дегидрирлеп, андан алынган нафтохинон -1,4 тү калыбына келтирүүдөн нафталин алынат:



Жогорудагы синтездердин бардыгы нафталиндин структурасы конденсацияланган эки бензолдун ядросунан тураарын далилдейт.

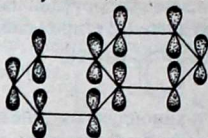
Демек, түзүлүшү боюнча нафталин бензолго окшош бирикме. Жогоруда каралгандай (35-бетти карагыла) бензолдун молекуласындагы көмүртектин атомдорунда чыныгы жөнөкөй жана чыныгы кош байланыштар жок жана ал атомдор бири-бири менен (С-С атомдор) бирдей аралыктарда жайланышкан. Ал эми нафталиндин молекуласындагы эки шакөкчө бирдей, бирок бензолдун молекуласынан айырмаланып, С-С байланыштардын аралыктары бирдей эмес. Рентген структуралык анализдин жардамы менен аныкталган нафталиндин молекуласында С-С байланыштардын аралыгы Å менен төмөндөгүдөй:



Нафталиндин молекуласынын уюлдуулугу нөлгө барабар жана анын 1- жана 5-, ошондой эле 2- жана 6-көмүртек атомдорундагы эки суутектин атомдорун эки окшош башка атомдорго же атомдордун топторуна орун алмаштыруудан алынган нафталиндин туундуларынын уюлдуулугу да нөлгө барабар. Демек, нафталиндин молекуласындагы бензолдун эки ядросу тең бир тегиздикте жайланышкан.

Нафталиндин молекуласында 10 π-электрондор бар экендиги көрүнүп турат.

Нафталиндин молекуласындагы 10 π -электрондордун жайланыштары:



Бул электрондор эки шакекчеге бирдей жайланышкандыктан нафталиндин молекуласы төмөндөгүдөй үч чектешкен резонанстык структурага ээ болуш керек:



Бул үч формулалардын I синде гана кош байланыштар симметриялуу жайланышкан. Нафталин көпчүлүк химиялык реакцияларга симметриялуу кош байланыштары бар бирикме сыяктуу кирет, б.а. анын структурасы I формулага туура келет. Ушул эле формуланы (I) жогоруда келтирилген нафталиндин молекуласындагы C-C атомдордун ортосундагы аралыктар да далилдейт: аралыктары 1,356 Åга барабар болгон төрт симметриялуу кош байланыштар калган төрт байланыштан (1,425 Å) алда канча кыска болуп, алар этилен катарындагы C-C кош байланышка жакын (1,34 Å).

Демек, нафталиндин молекуласында да бензолдун молекуласы сыяктуу эле чыныгы жөнөкөй байланыш дагы, чыныгы кош байланыш дагы жок жана бензолдун молекуласынан айырмаланып, нафталиндин молекуласындагы C-C байланыштардын аралыктары бирдей эмес. Натыйжада нафталин негизинен ароматикалык бирикмеге тиешелүү болсо дагы, кээ бир реагенттер менен этилен катарындагы жана конъюгирлешкен диен углеводороддору сыяктуу реакцияларга кирет, б.а. нафталин бензолго салыштырганда химиялык активдүү бирикме.

Кванттык-механикалык эсептөөлөр көрсөткөндөй бензолдун молекуласынан айырмаланып, нафталиндин молекуласындагы α -жана β -көмүртек атомдорунда электрондордун тыккыстыгы бирдей болбой, α -көмүртек атомдорунда көбүрөөк болот. Ушуга байланыштуу электрофилдик кошуп алуу жана орун алмашуу реакциялары биринчи ирээтте нафталиндин α -көмүртек атомдорунда жүрөт.

Жогорудагы маалыматтардын негизинде (C-C байланыштарынын аралыктарынын жана көмүртек атомдорунун электрондорунун тыккыстыгынын бирдей эместигинен) нафталиндин структура-

сын төмөндөгүдөй жазуу:



туура болбойт. Демек, нафталин үчүн Эрленмейер менен Гребенин формуласын колдонуу ыңгайлуу (215-беттеги формуланы карагыла).

НАФТАЛИНДИН АЛЫНЫШЫ. Нафталин өнөр жайларда таш көмүрдү кургак буулантып айдоодон пайда болгон чайырлардын составынан алынат. Бул метод азыркы кезде бүткүл дүйнөдөгү эл чарбасында керектелүүчү нафталинди толугу менен камсыз кылат. Чайырлардын составында 5-7% ке чейин нафталин болот.

Нафталинди синтез жолдору менен алуунун практикада мааниси жок (нафталинди синтез жолдору менен алуу жогоруда келтирилген), анткени алардын бардыгы таш көмүрдүн чайырынан бөлүнүп алынган нафталинден алда канча эсе кымбат турат.


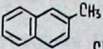
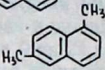
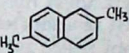
Нафталиндин Фриделдин-Крафтстын методу менен алкилдөөдөн же ацилдөөдөн анын гомологдору алынат.

Фриделдин-Крафтстын методу менен күкүрттүү көмүртектин чөйрөсүндө нафталинди ацилдөөдөн көбүнчө анын α -туундулары, нитробензолдун чөйрөсүндө β -туундулары пайда болот. Ацилнафталиндердин алкилнафталиндерди алуу үчүн аларды Клеменсендин методу менен калыбына келтирүү керек.

НАФТАЛИНДИН ЖАНА АНЫН ГОМОЛОГДОРУНУН ФИЗИКАЛЫК КАСИЕТТЕРИ.

Нафталин кадимки шартта $80,3^{\circ}\text{C}$ да балкып эрип, 218°C да кайноочу, мүнөздүү жыты бар, бөлмө температурасында эле бууланып учма түссүз кристалл. Ал органикалык эриткичтерде (ысык спиртке, эфирде, бензолдо) жакшы эрип, сууда эрибейт.

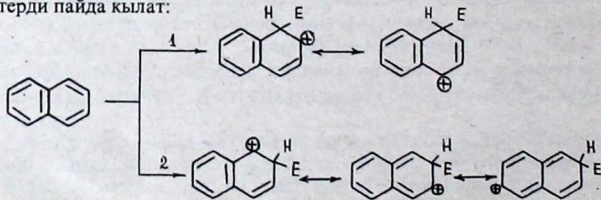
Нафталиндин айрым бир гомологдорунун аттары, түзүлүшү, балкып эрүү жана кайноо температуралары 11-таблицада келтирилген.

Аттары	Түзүлүшү	t бал. эр. °C	t кай. °C
α-Метилнафталин		-22,6	244,6
β-Метилнафталин		32,6	241,0
1,6-Диметилнафталин		-14,0	263,0
2,6-Диметилнафталин		112,0	262,0

ХИМИЯЛЫК КАСИЕТТЕРИ. Жогоруда айтылгандай нафталин ароматикалык углеводороддордун эң жөнөкөйү болгон бензол сыяктуу реакцияларга кирет, б.а. нафталинге негизинен орун алмашуу, кошуп алуу, кычкылдануу реакциялары мүнөздүү болуп, ал комплекстерди да пайда кылат. Булардан башка, нафталин бензолдон айырмаланып, күчтүү диенофилдер менен диен синтезине кирет (I бөлүк 121-122-беттерди карагыла). Төмөндө ушул реакциялар каралган.

ОРУН АЛМАШУУ РЕАКЦИЯЛАРЫ. Нафталиндин молекуласында негизинен электрофилдик, айрым учурларда нуклеофилдик орун алмашуу реакциялары жүрөт. Аларга төмөнкү реакциялар тиешелүү:

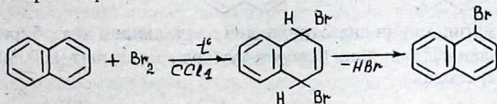
1. ЭЛЕКТРОФИЛДИК ОРУН АЛМАШУУ РЕАКЦИЯЛАРЫ. Нафталиндин молекуласында бензолдун молекуласына салыштырганда электрофилдик орун алмашуу реакциясы оңой жүрөт. Электрофил негизинен нафталиндин α-көмүртек атомундагы суутектин атому менен орун алмашат. Анын себеби: электрофил (маселен E^+) нафталиндин α- жана β-көмүртек атомуна чабуул жасоодо төмөндөгүдөй эки түрдүү резонанстык структурадагы σ-комплекстерди пайда кылат:



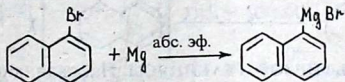
Биринчи схемада (1) нафталиндин молекуласындагы бензолдун бир эле шакекчесинин ароматтуулугу бузулса, экинчи схемада (2) нафталиндин эки шакекчесинин тең ароматтуулугу бузулгандыгы көрүнүп турат. Натыйжада, биринчи схема боюнча реакциянын жүрүшү экинчи схемага салыштырганда ~10 ккал энергияга утушка ээ болуп, электрофилдик орун алмашуу реакциясы нафталиндин α -көмүртектин атомунда жүрөт.

Нафталиндин молекуласында электрофилдик орун алмашуу реакцияларына галогендөө, нитрлөө, сульфирлөө, ацилдөө жана алкилдөө реакциялары тиешелүү.

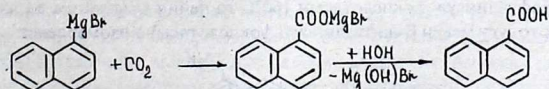
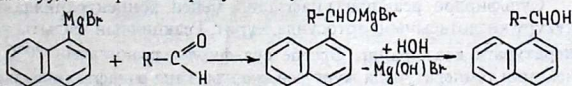
а) ГАЛОГЕНДӨӨ РЕАКЦИЯЛАРЫ. Хлор жана бром нафталин менен төрт хлордуу көмүртектин чөйрөсүндө Льюистин кислоталарысыз эле реакцияга кирип (төрт хлордуу көмүртектин кайноо температурасында), α -хлор- жана α -бромнафталин алынат. Маселен α -бромнафталиндин алыныш схемасы төмөндөгүдөй:



α -Бромнафталин андан ары Гриньярдын реактивин пайда кылат:



Гриньярдын реактивдери спирттерди жана нафтой кислотасын алуудагы аралык продукт болуп эсептелет:

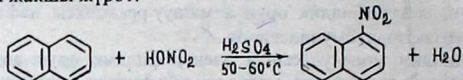


Гриньярдын реактивдери менен кетондордон үчүнчүлүк спирттер алынат.

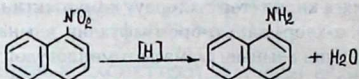
Катализаторлордун катышуусунда (маселен FeCl_3) нафталинге хлорду таасир кылуудан анын бардык 8 суутек атомдорун хлордун

атомдоруна орун алмаштырууга болот.

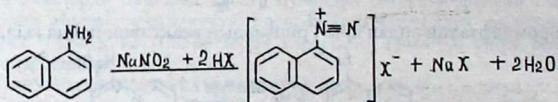
б) **НИТРЛӨӨ РЕАКЦИЯСЫ.** Нафталин бензолго салыштырганда нитрлөө реакциясына оңой кирип, α -нитронафталинди пайда кылат. Реакция суюлтулган кислоталардын аралашмасын таасир кылууда жакшы жүрөт:



α -Нитронафталин сары түстөгү кристалл; аны суюлтулган туз кислотасындагы (1:10) темирдин таарындылары менен калыбына келтирүүдөн α -нафтиламин пайда болот:

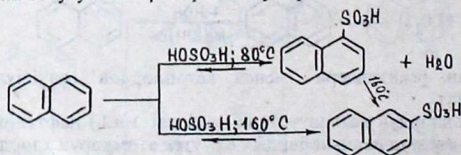


α -Нафтиламинди diaзотирлөөдөн нафталиндин diaзобиримкелери, андан нафталиндин башка α -туундулары алынат (147-156беттерди карагыла):



в) **СУЛЬФИРЛӨӨ РЕАКЦИЯСЫ.** Нафталиндин техникадагы эн негизги реакциясы аны сульфирлөө, анткени реакциядан пайда болгон нафталинсульфо кислоталар өнөр жайларда көп сандаган боёк заттарды алуудагы баштапкы продукт болуп эсептелет.

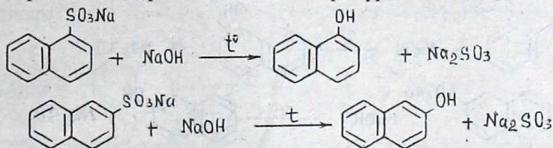
Сульфирлөө реакциясы нафталин менен концентрацияланган күкүрт кислотасынын ортосунда жүрөт. Реакциянын багыты температурага көз каранды. Эгерде сульфирлөө реакциясын 80°C га чейинки температурада жүргүзсө, жалгыз гана α -нафталинсульфо кислотасы, 160°C да β -нафталинсульфо кислотасы пайда болот. α -Нафталинсульфо кислотасын 160°C га чейин ысытканда ал дээрлик толугу менен β -нафталинсульфо кислотасына изомерленет:



Сульфирлөө реакциясынын мындай жүрүү себеби төмөндөгүдөй. Нафталинди сульфирлөөдөн пайда болгон продуктулардын ичинен туруктуусу - β -нафталинсульфо кислота. Жогорку схемадан көрүнгөндөй нафталинди сульфирлөө кайталанма. Төмөнкү температурада ($+80^{\circ}\text{C}$ га чейин) сульфо топ нафталиндин α -көмүртект атомуна чабуул жасап, туруктуу болгон аралык карбкатионду пайда кылат (222-бетти карагыла). Натыйжада мындай шартта α -нафталинсульфо кислота алынат. Температуранын жогорулашы менен ($+80^{\circ}\text{C}$ дан жогору) тескери жүргөн реакциянын (десульфирлөө) ылдамдыгы жогорулап, реакциянын акырында сульфо кислоталардын туруктуусу болгон β -нафталинсульфо кислота пайда болот.

Нафталинсульфокислоталар сууда өтө оңой эрүүчү кристаллдар.

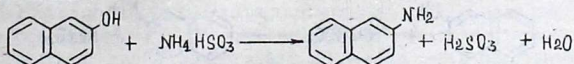
Нафталиндин молекуласындагы суутектин атомдору гидроксид тобу менен орун алмашкан бирикмелер нафтолдор деп аталат. Нафтолдор α -жана β -нафталинсульфокислоталарынын туздарын щелочтор менен балкытып эритүүдөн алынат:



Нафтолдор сууда начар эрүүчү кристаллдар. Химиялык касиеттери боюнча алар фенолдорго окшош. Маселен нафтолдор щелочтордо эрип, нафтоляттарды пайда кылат.

Нафтолдор практикада синтетикалык боёк заттарды алууда азоайкалыштыруу реакциясынын экинчи компоненти (152-бетти карагыла) катарында колдонулат.

Жогоруда α -нитронафталинди калыбына келтирүүдөн α -нафтиламиндин алынышы каралган. Нафталинди түздөн-түз нитрлөө менен β -нитронафталинди алууга болбойт. Натыйжада α -нафтиламинди алган метод менен β -нафтиламин алынбайт. Ал практикада жалгыз гана β -нафтолго аммонийдин бисульфитин таасир кылуудан алынат:

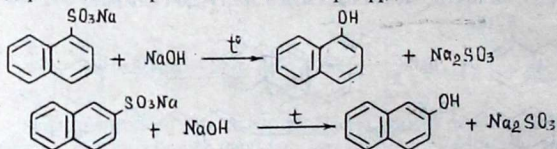


β -Нафтиламин андан ары diaзотирлөө реакциясына оңой кирет.

Сульфирлөө реакциясынын мындай жүрүү себеби төмөндөгүдөй. Нафталинди сульфирлөөдөн пайда болгон продуктулардын ичинен туруктуусу - β -нафталинсульфо кислота. Жогорку схемадан көрүнгөндөй нафталинди сульфирлөө кайталанма. Төмөнкү температурада ($+80^{\circ}\text{C}$ га чейин) сульфо топ нафталиндин α -көмүртект атомуна чабуул жасап, туруктуу болгон аралык карбкатионду пайда кылат (222-бетти карагыла). Натыйжада мындай шартта α -нафталинсульфо кислота алынат. Температуранын жогорулашы менен ($+80^{\circ}\text{C}$ дан жогору) тескери жүргөн реакциянын (десульфирлөө) ылдамдыгы жогорулап, реакциянын акырында сульфо кислоталардын туруктуусу болгон β -нафталинсульфо кислота пайда болот.

Нафталинсульфокислоталар сууда өтө оңой эрүүчү кристаллдар.

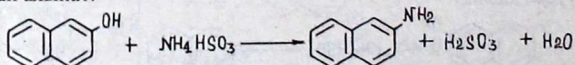
Нафталиндин молекуласындагы суутектин атомдору гидроксид тобу менен орун алмашкан бирикмелер нафтолдор деп аталат. Нафтолдор α - жана β -нафталинсульфокислоталарынын туздарын щелочтор менен балкытып эритүүдөн алынат:



Нафтолдор сууда начар эрүүчү кристаллдар. Химиялык касиеттери боюнча алар фенолдорго окшош. Маселен нафтолдор щелочтордо эрип, нафтоляттарды пайда кылат.

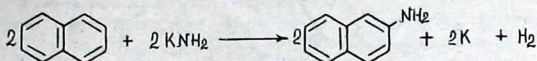
Нафтолдор практикада синтетикалык боёк заттарды алууда азоткалыштыруу реакциясынын экинчи компоненти (152-бетти карагыла) катарында колдонулат.

Жогоруда α -нитронафталинди калыбына келтирүүдөн α -нафтиламиндин алынышы каралган. Нафталинди түздөн-түз нитрлөө менен β -нитронафталинди алууга болбойт. Натыйжада α -нафтиламинди алган метод менен β -нафтиламин алынбайт. Ал практикада жалгыз гана β -нафтолго аммонийдин бисульфитин таасир кылуудан алынат:



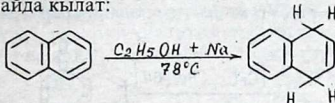
β -Нафтиламин андан ары diaзотирлөө реакциясына оңой кирет.

катаал шартта, бирок бензолго салыштырганда оңойураак кирет. Маселен нафталинге жогорку температурада калийдин же натрийдин амидин таасир кылуудан анчейин көп эмес β-нафтиламин алынат:

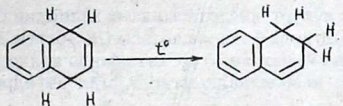


3. КОШУП АЛУУ РЕАКЦИЯЛАРЫ. Нафталин бензолго салыштырганда көбүрөөк каныкпаган углеводород. Ошондуктан ал айрым бир реагенттерди, маселен суутекти жана галогендерди салыштырмалуу оңой кошуп алат:

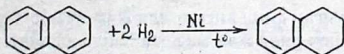
а) Нафталин бензолдон айырмаланып, молекуладан жаңыдан бөлүнүп чыккан суутектин атомдорун кошуп алып, 1,4-дигидронафталинди пайда кылат:



Пайда болгон продукт (1,4-дигидронафталин) жогорулатылган температурада туруктуу болгон 1,2-дигидронафталинге изомерленет:



Катализаторлордун катышуусунда (Ni же Pt) нафталинди суутектин молекуласы менен калыбына келтирүүдөн практикада эриткич катарында кеңири колдонулган тетрагидронафталин же тетралин алынат:

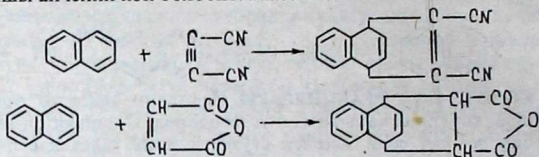


Тетралин 205-207°C да кайноочу суюктук. Тетралиндин химиялык касиеттери капталдарында каныккан углеводороддордун радикалдары бар бензолдун гомологдорунун касиеттерине окшош.

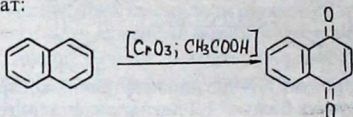
Нафталинди толугу менен гидрирлөөдөн (катализаторлордун жардамы менен) декагидронафталин же декалин (28 -бетти карагыла) пайда болот.

б) Нафталин олефиндерге салыштырганда катаалыраак шартта, бирок бензолдон оңой эле жарыктын таасири менен төмөнкү температурада хлорду кошуп алып, 1,4-дихлор-, жогорулатылган температурада 1,2,3,4-тетрахлорнафталинди пайда кылат.

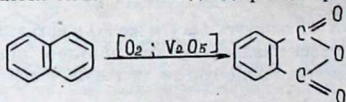
в) Нафталин катаал шартта (~150°C) 1,3-диендер сыяктуу эле айрым бир күчтүү диенофилдерди кошуп алат. Продуктулардын чыгышы анчейин көп болбойт. Маселен:



4. КЫЧКЫЛДАНУУ РЕАКЦИЯЛАРЫ. Нафталин бензолго салыштырганда кычкылдануу реакциясына оңой кирип, ар түрдүү продуктуларды пайда кылат. Маселен нафталинди уксус кислотасындагы хромдун оксиди (VI) менен кычкылдандыруудан 1,4-нафтохинон алынат:



Ал эми нафталинди күкүрт кислотасындагы калийдин бихроматы менен кычкылдандырганда фтал кислотасы (116 -бетти карагыла), ванадийдин оксидин (V) катализатор катарында колдонуп, абадагы кычкылтек менен кычкылдандырганда фтал ангидриди пайда болот:



Практикада колдонулган фтал ангидриди (195-197-беттерди карагыла) ушул метод менен өнөр жай масштабында алынат.

5. Нафталин күчтүү электронакцептордук касиетке ээ болгон ароматикалык полинитробирикмелер менен (маселен пикрин кислотасы, 128 -бет) так балкып эрүүчү π-комплексстерди оңой эле пайда кылат [C₁₀H₈·C₆H₂(NO₂)₃OH].

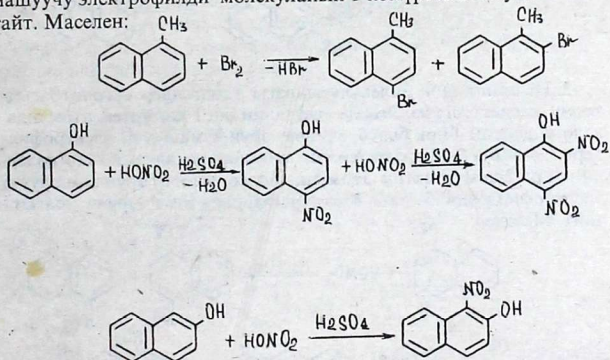
НАФТАЛИНДИН ЯДРОСУНДАГЫ БАГЫТТОО ЭРЕЖЕЛЕРИ.

Жогоруда нафталиндин молекуласындагы бир эле суутектин атому башка атомдор же атомдордун топтору менен орун алмашкан туундулары каралды. Эгер нафталиндин молекуласында бензолдун молекуласы сыяктуу эле бир суутектин атому башка атомдорго же атомдордун топторуна орун алмашкан болсо, экинчи орун алмашуучу электрофилдик атомдор же атомдордун топтору

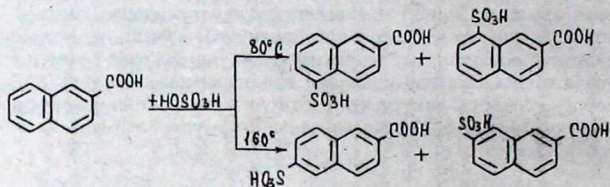
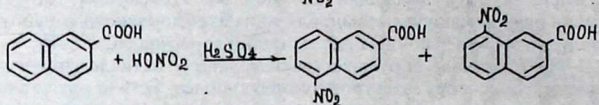
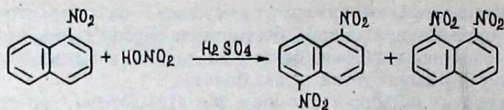
ядродугу белгилүү гана көмүртектин атомундагы суутектин атомдору менен орун алмашат. Бирок, бензолго салыштырганда нафталиндин молекуласында эки бензолдун ядросу болгондуктан орун алмашуу бир кыйла татаалыраак болот.

Биринчи орун алмашкан атомдор же атомдордун топтору экинчи орун алмашуучу атомдорду жана атомдордун топторун төмөнкүдөй эрежелер боюнча нафталиндин ядросуна багыттайт:

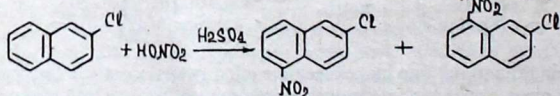
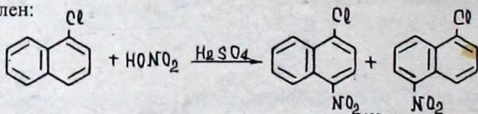
1. Нафталиндин бир шакекчесинде ядрону активдештирүүчү атомдордун топтору (электрондонордук) болсо, экинчи орун алмашуучу электрофил ошол эле шакекчедеги суутектин атому менен орун алмашат. Ядрону активдештирүүчү атомдордун топтору 1-көмүртектин атомунда болсо, кийинки орун алмашуучу атомдорду же атомдордун топторун негизинен 4-, бир азыраак 2-көмүртектин атомуна багыттайт. Ал эми ядрону активдештирүүчү атомдордун топтору 2-көмүртектин атомунда болсо, кийинки орун алмашуучу электрофилди молекуланын 1-көмүртек атомуна багыттайт. Маселен:



2. Нафталиндин бир шакекчесинде ядрону дезактивдештирүүчү атомдордун топтору (электронакцептордук) болсо, ал топ экинчи орун алмашуучу электрофилди орун алмашпаган, б.а. бош турган шакекчеге багыттайт. Нитрлөө жана галогендөө реакцияларында нитро топ менен галогенди α -көмүртектин атомдоруна, сульфирлөө жана ацилдөө реакцияларында реакциянын шартына жараша (температурага жана эриткичтердин жаратылышына) сульфо топ менен ацил тобун же α - же β -көмүртектердин атомдоруна багыттайт. Маселен:



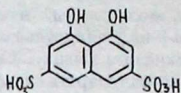
3. Нафталиндин молекуласындагы галогендер өзгөчө багыттоочу касиеттерге ээ. Эгерде нафталиндин 1-көмүртөк атомунда галогендердин бири болсо, экинчи орун алмашуучу электрофилдерди 4- жана 5-көмүртөктердин атомдоруна, ал эми галогендердин бири 2-көмүртөктин атомунда болсо, экинчи орун алмашуучу электрофилдерди 5- жана 8-көмүртөктердин атомдоруна багыттайт. Маселен:



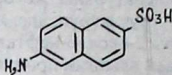
НАФТАЛИНДИН ТУУНДУЛАРЫ ЖАНА АЛАРДЫН ПРАКТИКАДА КОЛДОНУЛУШУ.

Нафталинден өнөр жайларда фтал ангидриди жана эриткичтер катарында колдонулуучу тетралин менен декалин алынат. Ал эми нафталиндин туундулары болгон нафталинсульфокислоталар, нафтиламиндер жана нафтолдор практикада боёк заттарды алуудагы баштапкы продуктулар болуп эсептелет. Маселен β-нафтол-

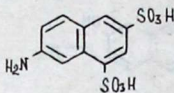
Булардан башка да боёк заттарды алуудагы аралык продуктуларга нафталиндин төмөнкү туундулары тиешелүү:



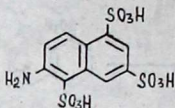
1,8-диокси-3,6-нафталиндисульфокислотасы



6-амин-2-нафталин-сульфокислотасы

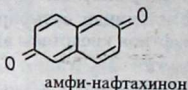
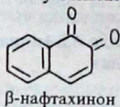
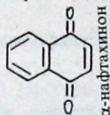


6-амин-2,4-нафталин-дисульфокислотасы



6-амин-1,3,5-нафталин-трисульфокислотасы

Нафталиндин үч хинону белгилүү; алар төмөнкүлөр:



Нафтохинондордун практикада эң маанилүүсү α -нафтохинон. Ал негизинен 1,4-диоксинафталинди же 1,4-диаминнафталинди, же 4-аминнафтол-1 ди кычкылдандыруудан алынат. Нафталиндин өзүн 25°C да уксус кислотасындагы хромдун (VI) оксиди менен кычкылдандыруудан да α -нафтохинон пайда болот (128-бетти карагыла), бирок продуктунун чыгышы анчейин көп болбойт.

α -Нафтохинон кадимки шартта 125°C да балкып эрүүчү, дүүлүктүрүүчү кескин жыттуу, оңой буулануучу, сары түстөгү кристалл. Анын химиялык касиеттери п-хинондун касиеттерине окшош. Маселен калыбына келтирүүдөн п-хинондон гидрохинон алынган сыяктуу α -нафтохинондон 1,4-диоксинафталин алынат.

α -Нафтохинондун айрым бир туундулары жаратылыштагы боёк заттарынын составында кезиксе [маселен, 5-окси- α -нафтохинон (юглон), 2-окси- α -нафтохинон (лаусон), 2-метил-3-окси- α -нафтохинон (фтиокол)], кээ бир туундулары К витамини [маселен 2-метил- α -нафтохинон (метинон же K_3 витамини)] болуп эсептелет же башка К витаминдеринин составында кезигет.

β -Нафтохинон 2-аминнафтол-1 ди кычкылдандыруудан алынат. Ал 120°C да ажырап кетүүчү, ийне сыяктуу кызыл түстөгү

кристалл. β -Нафтохинондун касиеттери α -дикетондордун касиеттерине окшош.

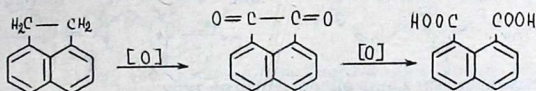
амфи-Нафтохинон 2,6-диоксинафталинди кычкылдандыруудан алынат. Ал жытсыз, саргыч кызыл түстөгү кристалл. амфи-Нафтохинондун химиялык касиеттери *p*-хинондукуна окшош. Маселен ал күчтүү кычкылдандыргыч болгондуктан оңой калыбына келет.

НАФТАЛИНДИН КИСЛОТАЛАРЫ ЖАНА АЛАРДЫН ТУУНДУЛАРЫ. Бир негиздүү нафталиндин эки кислотасы белгилүү: α -жана β -нафтой кислоталары. Аларды нафталиндин гомологдорун кычкылдандыруудан (β -нафтой кислотасы негизинен β -ацетилнафталинди кычкылдандыруудан, 226-бет), нафталиндин магнийорганикалык бирикмелерине көмүртектин кош оксидин таасир кылуудан (223-бет) ж.б. ароматикалык карбон кислоталарын алуудагы жолдор менен алууга болот (180-181-беттерди карагыла).

α -Нафтой кислотасы 160°C да балкып эрүүчү кристалл.

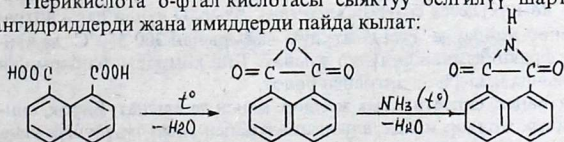
β -Нафтой кислотасы 185°C да балкып эрип, 300°C дан жогорку температурада ажырабай буулануучу кристалл.

Нафталиндин эки негиздүү кислоталарынын ичинен кызыктуусу 1,8-же перинафталиндикарбон кислотасы (перикислота). Ал таш көмүрдүн чайырынын составындагы аценафтенди кычкылдандыруудан алынат:

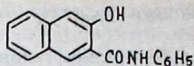


Аценафтендин кычкылдануусунда аралык продукт катарында пайда болгон аценафтенхинон 261°C да балкып эрүүчү сары түстөгү кристалл. Бул бирикме “хинон” деп аталганы менен анын хинондук касиеттери жок, анын касиеттери дикетондордун касиеттерине окшош. Маселен ал бисульфиттерди оңой эле кошуп алат.

Перикислота о-фтал кислотасы сыяктуу белгилүү шарттарда ангидриддерди жана имиддерди пайда кылат:



Нафталиндин кислоталарынын туундуларынын ичинен бөөк зат катарында β -оксинафтой кислотасынын анилиди:

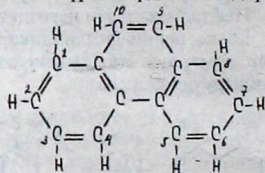
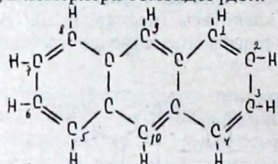


өнөр жайларда азитол А (нафтол АС) деген ат менен колдонулат.

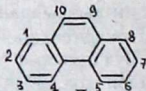
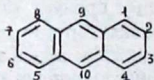
α -Нафталинукусус кислотасы ($C_{10}H_7-CH_2COOH$) өсүмдүктөрдүн тез өсүшүнө жардам берет. Ал айыл чарбада а у к с и н деген ат менен белгилүү.

АНТРАЦЕН ЖАНА ФЕНАНТРЕН

Составы $C_{14}H_{10}$ болгон конденсацияланган ароматикалык углеводороддордун эки структуралык изомерлери белгилүү: алардын бири антрацен, экинчиси фенантрен деп аталат. Антрацендин молекуласында үч бензолдун ядросу түз сызыктуу, фенантрендин молекуласында алар бурч боюнча (ангулярдуу) конденсацияланган. Алардын түзүлүшү жана молекуладагы көмүртектердин атомдорунун номерлери төмөндөгүдөй:



Бул формулалардын жөнөкөйлөштүрүлгөн түрү:

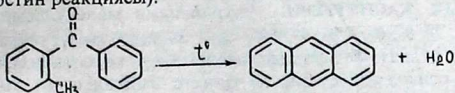


Антраценди биринчи жолу 1832-жылы Дюма таш көмүрдүн чайырынын составынан бөлүп алган ("антрацен" гректин "anthrakoс" - "көмүр" деген сөзүнөн алынган). Азыркы күндө дагы антрацен өнөр жайларда таш көмүрдүн чайырынан $300-350^{\circ}C$ да кайноочу фракциясынан бөлүнүп алынат. Таш көмүрдүн чайырынын составында 0,25-1% антрацен болот.

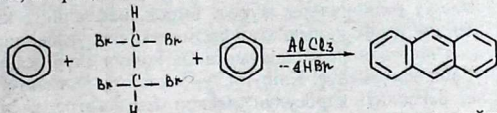
Антрацен синтетикалык жолдор менен да алынат. Бирок, синтетикалык жолдор менен алынган антрацен анын түзүлүшүн гана далилдеп, өнөр жайларда мааниси жок, анткени таш көмүрдүн чайырынан бөлүнүп алынган антрацен арзан жана ал өнөр жайларда керектелүүчү антраценди ушул күндө дагы толугу менен камсыз кылат.

Антраценди төмөндөгүдөй синтетикалык жолдор менен алууга болот:

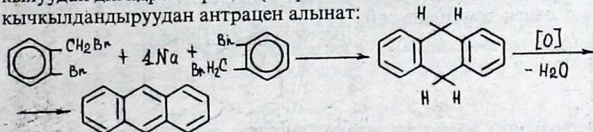
а) 2-Метилбензофенонду пиролиздөөдөн антрацен алынат (Эльбстин реакциясы):



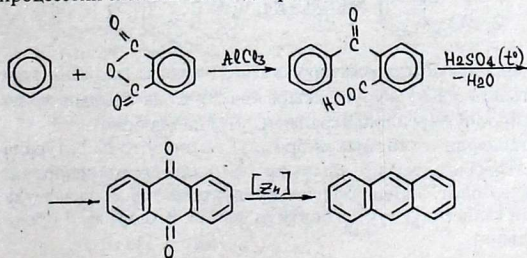
б) Фриделдин-Крафтстын катализаторунун катышуусунда 1,1,2-тетрабромэтан бензолдун молекулалары менен реакцияга кирип, антраценди пайда кылат:



в) о-Бромбензилбромидге металл түрүндөгү натрийдн таасир кылуудан дигидроантрацен (Вюрцтин-Фиттигдин реакциясы), аны кычкылдандыруудан антрацен алынат:



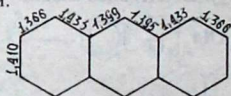
г) А.Байер 1867-жылы антрахионду цинк менен калыбына келтирүүдөн антраценди (цинктин чаңы менен кургак буулантып айдоодон) синтездеп алган. Ал эми антрахион болсо, Фриделдин-Крафтстын реакциясы боюнча бензол менен фтал ангидридинен пайда болгон о-бензоилбензой кислотасын күкүрт же полифосфор кислотасынын жардамы менен дегидратациялоодон алынат. Бул процесстин схемасы төмөндөгүдөй:



АНТРАЦЕНДИН ФИЗИКАЛЫК КАСИЕТТЕРИ. Антрацен кадимки шартта 217°C да балкып эрип, 354°C да кайноочу, ысык бензолдо жакшы, спиртте жана эфирде начар, ал эми сууда эрибеген, түссүз призма түрүндөгү кристалл.

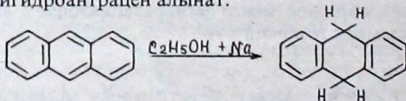
ХИМИЯЛЫК КАСИЕТТЕРИ. Антрацендин молекуласындагы 1-, 4-, 5-, 8 α-, 2-, 3-, 6-, 7 β-, 9-, 10 γ- же μ-(мезо) көмүртектердин атомдору деп аталат. Физикалык изилдөөлөр көрсөткөндөй, антрацендин үч бензол ядросу бир тегиздикте жайланышып, конъюгирлешкен түрдөгү 14π-электрондору болгондуктан, Хюккелдин эрежеси боюнча (35 -бетти карагыла), ал ароматикалык углеводороддорго тиешелүү: Натыйжада анын молекуласында электрофилдик орун алмашуу реакциялары жүрөт. Бирок, нафталинге караганда антрацен көбүрөөк каныкпаган ароматикалык углеводород. Ошондуктан ал нафталинге салыштырганда кошуп алуу реакцияларына көбүрөөк жөндөмдүү. Кошуп алуу жана орун алмашуу реакциялары эки бензолдун ядросунун таасири менен антрацендин 9-жана 10-көмүртек (μ-көмүртектердин) атомдорунда оной жүрөт.

Антрацендин молекуласындагы C-C байланыштардын аралыктары Å менен төмөндөгүдөй:



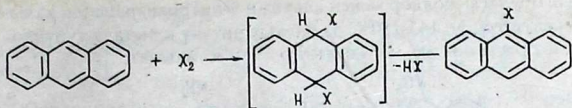
Антраценге мүнөздүү болгон негизги реакциялар төмөндөгүлөр:

а) Антраценди этияттык, маселен натрийдин спирттеги эритмеси же натрийдин амальгамасы менен калыбына келтирүүдөн 108°C да балкып эрип, 313°C да кайноочу кристалл түрүндөгү дигидроантрацен алынат:



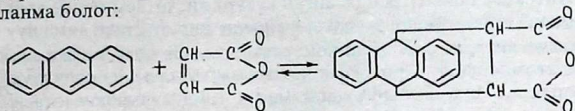
Андан ары калыбына келтирүү катаал шартта (катализаторлордун катышуусунда) жүрүп, акырында 89°C да балкып эрип, 270°C да кайноочу пергидроантрацен (C₁₄H₂₄) пайда болот.

б) Галогендерди (хлор менен бромду) төмөнкү температурада (~ 0°Cда) антраценге таасир кылуудан 9, 10-дигалогендигидроантрацен пайда болот. Пайда болгон продуктуну бир аз ысытууда молекуладан галогендүү суутек бөлүнүп чыгып, 9-хлор- же 9-бромантрацен алынат:

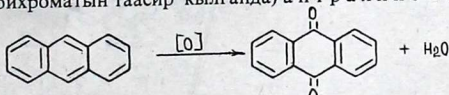


Кадимки температурада антраценге галогендерди (хлорду же бромду) таасир кылууда түздөн-түз эле 9-галогенантрацен пайда болот.

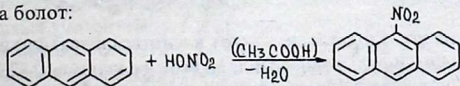
в) Антрацен күчтүү диенофилдерди, маселен малеин ангидридин мезо-көмүртектердин атомдоруна кошуп алат (Дильстин-Альдердин реакциясы). Жогорку температурада бул реакция кайталанма болот:



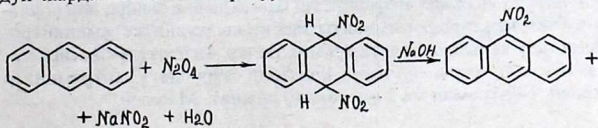
г) Антрацен нафталинге салыштырганда кычкылдануу реакциясына оной кирет. Кычкылдануу реакциясы да антрацендин мезо-көмүртек атомдорунда жүрүп, белгилүү шартта (маселен концентрацияланган азот кислотасын же күкүрт кислотасындагы калийдин бихроматын таасир кылганда) антрахинон алынат:



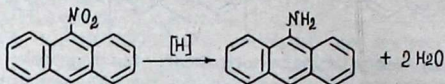
д) Антраценге жумшагыраак шартта, маселен муз сыяктуу уксус кислотасындагы азот кислотасын таасир кылуудан, мезо-көмүртектин атомунда нитрлөө реакциясы жүрүп, 9-нитроантрацен пайда болот:



Ушундай эле продукт антраценге азоттун диоксидин (N_2O_4) таасир кылуудан алынат. Бул реакцияда азоттун оксиди адегенде антрацендин мезо-көмүртек атомдоруна кошулуп, аны щелочтордун жардамы менен ажыратуудан 9-нитроантрацен пайда болот:

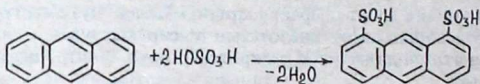
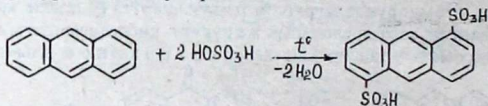


Жогорудагы жолдор менен алынган 9-нитроантраценди калыбына келтирүүдөн 145-150°C да балкып эрүүчү кристалл түрүндөгү 9-антрамин же мезоантрамин алынат:



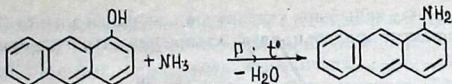
9-Антраминге азоттуу кислотаны таасир кылуудан анын бир бөлүгү кычкылданып антрахинонду, калган бөлүктөрү башка тааал продуктулардын аралашмасын пайда кылып, реакциянын натыйжасында diaзоний бирикмелери алынбайт.

е) Антрацен концентрацияланган күкүрт кислотасы менен электрофилдик орун алмашуу реакцияларына кирет. Орун алмашуу реакциясы антрацендин мезо-көмүртек атомдорунда эмес, α -көмүртек атомдорунда жүрөт. Реакциянын натыйжасында көпчүлүк учурларда 1,5-дисульфокислотасы менен 1,8-дисульфокислотасы пайда болот. Эгерде реакция жогорулатылган температурада жүргүзүлсө, негизинен антрацендин 1,5-дисульфокислотасы, төмөнкү температурада 1,8-дисульфокислотасы алынат:



Ал эми антраценге суюлтулган күкүрт кислотасын таасир кылуудан антрацендин β -сульфокислоталарынын аралашмасы (2,6-дисульфокислотасы жана 2,7-дисульфокислотасы) пайда болот.

Антрацендин сульфокислоталарын щелочтор менен балкытып эритүүдөн анын оксибирикмелери - антролдор алынат. Антролдордун мүнөздөрү фенолдордукуна окшош. Антролдорго (маселен антрол -1 ге же антрол -2 ге) басымдын астында, жогорулатылган температурада аммиакты таасир кылуудан же аминантрохинондорду калыбына келтирүүдөн, начар негиздүүлүк касиеттерге ээ болгон, сары түстөгү, кристалл түрүндөгү антраминдер (маселен 1-антрамин же 2-антрамин) алынат. Маселен:

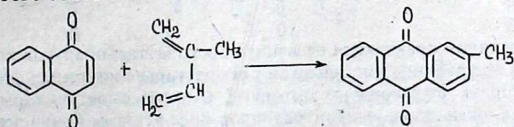


Пайда болгон 1-жана 2-антраминдердин туздары мезоантраминден айырмаланып, diazotирлөө реакциясына кирет (VIII бөлүмдү карагыла).

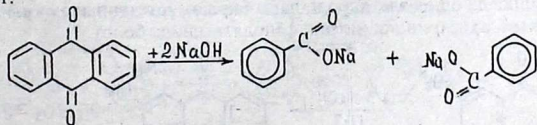
Демек, антраценге электрофилдик орун алмашуу реакцияларына караганда кошуп алуу реакциялары көбүрөөк мүнөздүү болуп, ал кычкылдануу реакциясына оной кирет, б.а. химиялык касиеттери боюнча антрацен нафталинден, айрыкча бензолдон өтө айырмаланат.

АНТРАЦЕНДИН ТУУНДУЛАРЫ ЖАНА АЛАРДЫН ПРАКТИКАДА КОЛДОНУЛУШУ. Антрацендин туундуларынын ичинен практикада эң маанилүүсү — антрахинон. Ал жогорку температурага өтө чыдамдуу, 286°C да балкып эрүүчү ачык сары түстөгү кристалл.

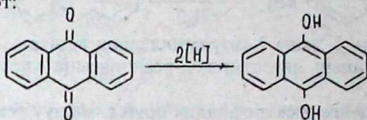
Антрахинон өнөр жайларда ар түрдүү кычкылдандыргычтар менен антраценди кычкылдандыруудан (237-бет) же бензол менен фтал ангидридинен (Фриделдин-Крафтстын реакциясы боюнча) алынат (235-бет). Анын гомологдорун Дильстин-Альдердин реакциясы боюнча α-нафтохинон менен алкадиен-1,3 төрдөн да синтездөөгө болот:



Антрахинон хинондордон жана чексиз кетондордон ар түрдүү химиялык реагенттерге өзүнүн туруктуулугу менен айырмаланат. Ал химиялык касиеттери боюнча бензофенон ж.б. ароматикалык кетондорго окшошураак келет. Маселен ал кетондор сыяктуу оксимдерди пайда кылып, щелочтор менен бензой кислотасына ажырайт:



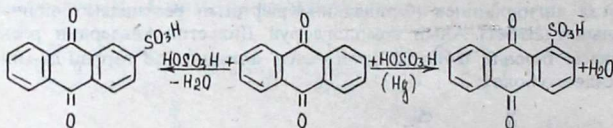
Антрахинонду калыбына келтирүүдөн антрацен алынат (235-бет). Бул процессте аралык продукт катарында антрагидрохинон пайда болот:



Антрагидрохинон күрөн түстөгү кристалл. Ал щелочтордо эрип, ачык кызыл түстөгү феноляттарды пайда кылат. Антрагидрохинон кайра антрахинонго оңой эле кычкылданат.

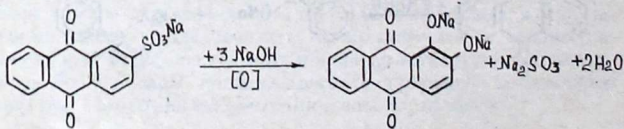
Антрахинондун молекуласында бромирлөө, нитрлөө жана сульфирлөө реакциялары жүрөт, бирок анын составында электрофилдик реагенттерди дезактивдештирүүчү карбонил топтору болгондуктан реакциянын ылдамдыгы арендердикинен төмөн болот.

Антрахинонду кадимки шартта сульфирлөөдө β-антрахинонсульфонокислотасы, катализатор катарында сымаптын катышуусунда (М.А.Ильинский) α-антрахинонсульфонокислотасы алынат:



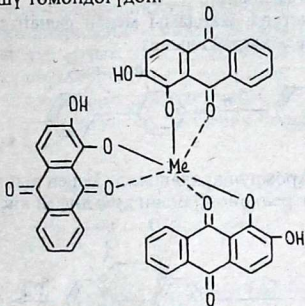
Антрахинон практикада негизинен боёк заттарын алууда колдонулат. Антрахинондон алынган боёк заттары составында электрондордук атомдордун топторун (-ОН, -NH₂ сыяктуу) кармап турат, б.а. окси- жана аминантрахинондор боёк заттары болуп эсептелет. Алардын ичинен практикада маанилүүсү 1,2-диоксиантрахинон же ализарин.

Ализарин β-антрахинонсульфонокислотасынын тузун щелочтор менен балкытып эритүүдөн алынат (Г.Каро, В.Перкин улуусу). Бул процесс нитрат же хлорат сыяктуу кычкылдандыргычтардын катышуусунда жүрөт. Натыйжада сульфо топтун орун алмашуусунан башка да ошол эле ядродо дагы бир көмүртектин атому кычкылданып, ализариндин натрий феноляты пайда болот:



Фенолятка минералдык кислоталарды таасир кылуудан ализарин алынат. Ушул метод ализаринди өнөр жайларда алууда азыр да колдонулат. Бул метод сунуш кылынганга чейин ал Европада, Индияда, Египетте жана Иранда өсүүчү марендер деп аталган өсүмдүктөрдүн составынан бөлүнүп алынуучу.

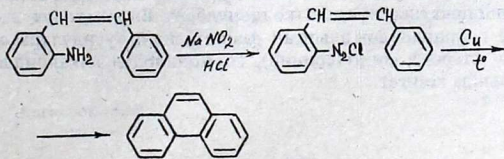
Ализарин кызгылт сары түстөгү, 290°C да балкып эрүүчү кристалл. Ал сууда практика жүзүндө эрибейт, спиртте бир аз эрийт; фенолдор сыяктуу жегич щелочтордо жакшы эрийт. Үч валенттүү металлдардын иондору (Al^{+3} , Fe^{+3} , Cr^{+3}) менен ар түрдүү түстөгү молекуланын ичиндеги комплекстерди пайда кылат. Алардын жалпы түзүлүшү төмөндөгүдөй:



Эгерде $Me=Al^{+3}$ болсо, ал кездемелерди кызыл, $Me=Fe^{+3}$ болсо, кызгылт-көк, $Me=Cr^{+3}$ болсо, кочкул кызыл түскө боёт.

Фенантреди 1872-жылы К.Гребе таш көмүрдүн чайырынан бөлүп алган жана ушул күнгө чейин ал ошол чайырдан алынып келе жатат. Фенантрен антрацен сыяктуу эле көптөгөн органикалык заттарды (ацетилен, пропан, бензол, толуол ж.б.лар) пиролиздөөдөн пайда болот.

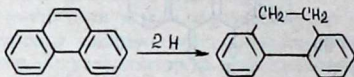
Лабораторияда ал Р.Пшоррдун методу менен алынат. Бул метод боюнча о- стильбенаминди диазотирлеп, пайда болгон диазоний бирикмесин жездин катышуусунда ысытуу керек:



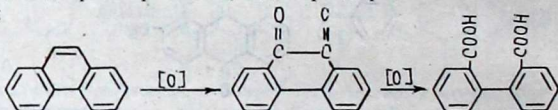
Фенантрен жалтырак түссүз кристалл, анын балкып эрүү температурасы 99°C . Ал спиртта, бензолдо жана анын гомологдорунда жакшы эрийт, натыйжада аны антраценден оңой бөлүп алууга болот.

Фенантрен антрацен сыяктуу эле нафталинге, айрыкча бензолго салыштырганда ароматтуулугу начар углеводородго тиешелүү, б.а. анын 9- жана 10- көмүртек атомдору көбүрөөк каныкпаган болуп, кошуп алуу жана кычкылдануу реакцияларына оңой кирет. Анын ошол эле атомдорунда электрофилдик орун алмашуу реакциялары да жүрөт. Фенантренге мүнөздүү болгон негизги реакцияларга төмөндөгүлөр тиешелүү:

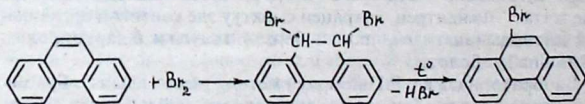
а) Катализаторлордун жардамы менен фенантреди гидрилөөдө 9,10-дигидрофенантрен алынат:



б) Фенантреди хромдун аралашмасы менен кычкылдандыруудан адегенде фенантренхинон, андан ары дифен кислотасы пайда болот:



в) Фенантрен бромдун молекуласын кошуп алып, 9,10-дибромидди, аны ысытууда молекуладан бромдуу суутек бөлүнүп чыгып, 9-бромфенантреди пайда кылат:

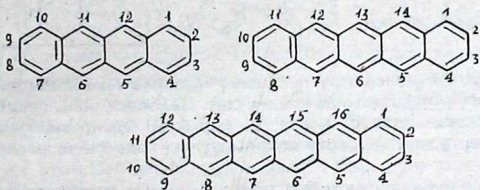


Антраценден айырмаланып, фенантрен өнөр жайларда азыркы күнгө чейин практика жүзүндө колдонулбайт. Бирок, толук жана толук эмес гидрилөөдөн алынган фенантредин туундулары стериндердин (стероид спирттеринин), гормондордун, алкалоиддердин составында кезигет.

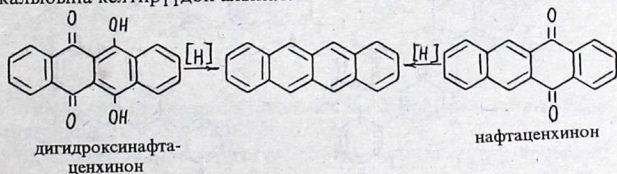
Г. КӨП ЯДРОЛУУ (ПОЛИЦИКЛДҮҮ) КОНДЕНСАЦИЯЛАНГАН АРОМАТИКАЛЫК УГЛЕВОДОРОДДОР

Молекулада төрт жана андан көп бензолдун ядролору конденсацияланган болсо, мындай бирикмелер көп ядролуу конденсацияланган ароматикалык углеводороддор деп аталат. Алар түзүлүштөрү боюнча: а) түз сызыктуу, б) ангулярдуу (бурч боюнча түзүлүштөгү) жана в) бензолдун ядролору үч жана андан көп көмүртектердин атомдору аркылуу конденсацияланган же периконденсацияланган көп ядролуу ароматикалык углеводороддор болуп үчкө бөлүнөт.

Биринчи түрдөгү полициклдүү ароматикалык углеводороддор нафталин менен антрацендин молекулалары андан ары бензолдун ядролору менен түз сызык сыяктуу конденсацияланышынан пайда болот. Алар жалпысынан а ц е н д е р деп аталат. Түз сызыктуу полициклдүү углеводороддорго тетрацен же нафтацен, пентацен, гексацен сыяктуу бирикмелер тиешелүү болуп, алардын түзүлүштөрү төмөндөгүдөй:



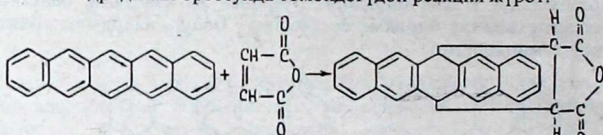
Нафтацен биринчи жолу техникалык антрацендин составынан хроматография методу менен бөлүнүп алынган. Демек, ал өтө аз санда таш көмүрдүн чайырынын составында болот. Таш көмүрдүн чайырынын составында пентацендин саны нафтацендикинен да аз. Практикада нафтацен менен пентацен алардын кычкылтектүү, б.а. алардын хинондорун жана гидроксиддүү бирикмелерин калыбына келтирүүдөн алынат:



Нафтацен 357°С да балкып эрүүчү саргыч кызгылт, пентацен 300°С да жана андан жогорку температурада ажырап кетүүчү көгүш кызгылт-көк, ал эми гексацен каралжын жашыл түстөгү кристалдар. Вакуумда ысытууда алар түз эле буу абалына өтүп кетет.

Түз сызыктуу полициклдүү углеводороддордун иондошуу энергиясы төмөн болгондуктан алар электрофилдүү реагенттер менен реакцияга кирип, оңой кычкылданышат, айрыкча алардын борборундагы көмүртектин атомдору (нафтацендин 5,6,11,12-, пентацендин 6,13- жана гексацендин 6,7,14,15-көмүртек атомдору) өтө активдүү болот. Алардын кычкылданышынан хинондор алынат.

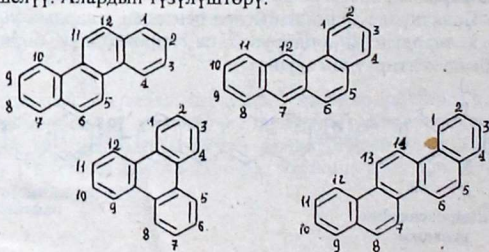
Ацендердин молекуласында циклдердин санынын көбөйүшү менен алардын ароматтуулугу төмөндөп, касиеттери боюнча конъюгирлешкен полиен углеводороддоруна көбүрөөк окшош болуп, активдүү көмүртек атомдору суутектин жана диенофилдердин молекулалары оңой эле кошуп алат. Маселен пентацен менен малеин ангидридинин ортосунда төмөндөгүдөй реакция жүрөт:



Нафтацен менен пентацен негизинен органикалык жарым жана фото өткөргүчтөр катарында колдонулат. Нафтацен менен пентаценден жасалган жука плёнкаларга жарыкты таасир кылуудан алардын электр тогун өткөрүү жөндөмдүүлүгү алда канча жогорулайт.

Нафтацендин ядросу кээ бир жаратылыштагы антибиотиктердин (тетрациклин, тетраамицин ж.б.) составында кездешет.

Экинчи түрдөгү, б.а. агулярдуу полициклдүү ароматикалык углеводороддорго хризен, бензантрацен, трифенилен, пицен ж.б. лар тиешелүү. Алардын түзүлүштөрү:

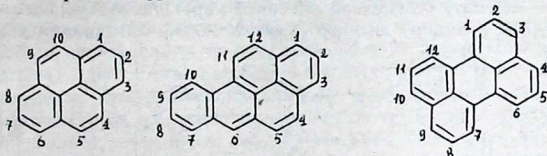


Ангулярдуу көп ядролуу углеводороддордун ичинен хризен менен пицен таш көмүрдүн чайырынын составында кезигет, калгандары синтетикалык жолдор менен алынат.

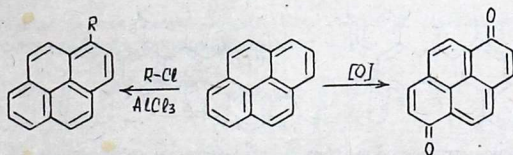
Хризен 250, бензатрацен 161, трифенилен 199, пицен 365°C да балкып эрүүчү, түссүз кристаллдар. Булардын химиялык касиеттери фенантрацендикине окшош.

Ангулярдуу конденсацияланган углеводороддордун ичинен хризен жана синтетикалык жол менен алынган бензантрацен канцерогендик заттарга тиешелүү, б.а. алар рак оорусун пайда кылат (cancer - рак).

Үчүнчү түрдөгү, б.а. периконденсацияланган полициклдүү ароматикалык углеводороддорго пирен, бензпирен, перилен ж.д.у.с. бирикмелер тиешелүү. Алардын түзүлүштөрү төмөндөгүдөй:



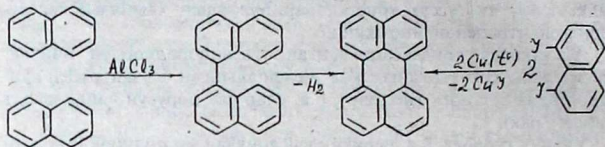
Периконденсацияланган углеводороддор таш көмүрдүн чайырынын составында кездешет. Пирен 156°C да балкып эрүүчү кристалл. Ал электрофилдик орун алмашуу реакцияларына (галогендөө, ацилдөө, нитрлөө ж.б.) оңой кирет. Биринчи электрофил ядронун 1-, экинчиси 5- же 6- көмүртектердин атомдорундагы суутектин атомдору менен орун алмашат. Пирендин химиялык касиеттери нафталиндикине окшош, бирок анын активдүүлүгү бир кыйла жогору. Фриделдин-Крафтстын методу менен пиренди алкилдөөдөн 1-алкилпирен, кычкылдандыруудан 1,6-пиренхинон алынат:



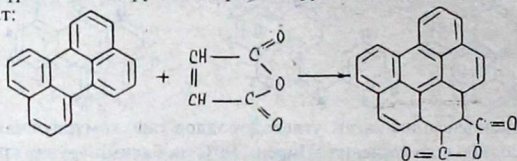
Пирен айрым бир синтетикалык боёк заттарды алуудагы баштапкы продукт болуп эсептелет.

Бензпирен — сары түстөгү, 179°C да балкып эрүүчү кристалл. Ал канцерогендик касиеттерге ээ.

Перилен — алтын сыяктуу сары түстөгү, 247°С да балкып эрүүчү кристалл. Ал нафталинди алюминийдин хлоридинин катышуусунда (Р.Шолл) же 1,8-диоднафталинди жездин катышуусунда ысытуудан алынат:

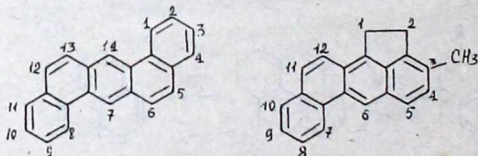


Перилендин химиялык касиеттери нафталиндикине окшош. Анын 3,10-көмүртек атомдору кычкылдануу жана электрофилдик орун алмашуу реакцияларына оной кирет. Ал эми 1,12-же 6,7-көмүртек атомдору диендер сыяктуу малеин ангидридин кошуп алат:



Перилендин айрым бир туундулары, маселен перилентетракарбон кислоталарынын диимиддери боёк заттар катары колдонулат.

Жогоруда каралган ангулярдуу жана периконденсацияланган көп ядролуу ароматикалык углеводороддордун айрым бирлери канцерогендик касиетке ээ экен. Ушулардай эле канцерогендик заттарга дибензантрацен менен метилхолантрен да тиешелүү:

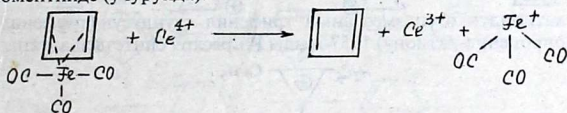


Дибензантрацен практикада синтетикалык жол менен, ал эми метилхолантрен өт кислоталарынын жана оорулуу организмдердин жыныс гормондорунун составынан бөлүнүп алынат. Бул экөө тең кристалл түрүндөгү заттар: дибензантрацендин балкып эрүү температурасы 268°С, метилхолантрацендики 179-180°С.

**БЕНЗОЛДУН ШАКЕКЧЕСИ ЖОК АРОМАТИКАЛЫК
БИРИКМЕЛЕР**

Жогоруда каралган ароматикалык системалардын ароматтуулугу бензолдун ядросунун бар экендиги менен түшүндүрүлөт. Бензолдун молекуласындагы көмүртектин атомдору Кекуленин сунушу боюнча кезектешкен жөнөкөй жана кош байланыштардан (конъюгирлешкен байланыштардан) турат.

Кадимки абалда бензолдун ядросу бар бирикмелер туруктуу жана алардын энергиясы төмөн болуп, ачык чынжырлуу каныкпаган углеводороддордон (маселен $R-CH=CH-CN=...-R$ сыяктуу) айырмаланып, оңой кошуп алуу жана оңой кычкылдануу реакциялары эмес, алар негизинен электрофилдик орун алмашуу реакцияларына кирип, кычкылдануу реакциясына туруктуу болот (II бөлүмдү карагыла). Демек, бензолдон башка циклдүү бирикмелердин молекуласындагы көмүртектин атомдору конъюгирлешкен байланыштардан турса, алардын бардыгы ароматтуу бирикмелерге тиешелүү болобу деген суроо туулат. Маселен бензолдон башка конъюгирлешкен байланыштары бар изоциклдүү углеводороддордун эң жөнөкөйү болгон циклобутадиең -1,3 менен циклооктатетраен -1,3,5,7 нин касиеттерин карап көрөлү. Циклобутадиең -1,3 кадимки шартта өтө туруксуз бирикме. Аны төмөндөгүдөй реакция боюнча (Петтит) трикарбонилтемир комплексинен бөлүп алуу моментинде (учурунда):



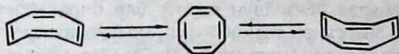
ал димерлөө реакциясына кирип (диен синтези), “Дьюардын бензолу” сыяктуу бирикмени пайда кылат:



Ал эми циклооктатетраен -1,3,5,7 кадимки эле каныкпаган углеводороддор сыяктуу башка жөнөкөй молекулаларды (маселен суутектин, галогендердин) оңой кошуп алып, электрофилдик орун алмашуу реакцияларына кирбейт. Демек, бензолдон башка изоциклдүү бирикмелердин молекуласындагы көмүртектин атомдо-

ру конъюгирлешкен байланыштардан турса, алардын бардыгы эле ароматтуу бирикмелерге тиешелүү болбойт экен.

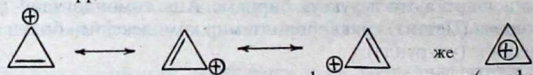
Тышкы көрүнүшү боюнча бензолго окшош болгон циклобутадиең -1,3 менен циклооктатетраең -1,3,5,7 эмне үчүн ароматтуу углеводороддорго тиешелүү эмес деген суроо туулат. Анын себеби төмөндөгүдөй: циклобутадиең -1,3түн молекуласынын бурчтарында күчтүү чыңалуу болгондуктан ал өтө эле туруксуз бирикме. Ал эми циклооктатетраең-1,3,5,7нин түзүлүшү бензолдуку сыяктуу жалпак болбой, анын молекуладагы көмүртектин атомдору бир тегиздикте жайланышпаган “ванна” формасында болот:



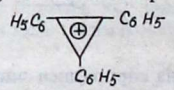
Кадимки шартта циклооктатетраең-1,3,5,7нин тең салмактуу абалы негизинен ванна формасынан турат.

Хюккелдин эрежеси боюнча копланардуу (жалпак, бир тегиздикте) түзүлүштөгү, конъюгирлешкен байланыштуу, циклдеги π -электрондордун саны $4n+2$ болгон ($n=0,1,2,\dots$ ж.д.у.с. сандар) молекулалар жана иондор стабилдүү (туруктуу) болуп, ароматикалык касиеттерге ээ.

Ароматикалык системалардын эң жөнөкөйү болуп, $n=0$ болгондо циклде 2π -электрондору бар системага циклопропенил-катион тиешелүү:



Бул катиондун өзүн эмес, анын трифенил туундусун (трифенилциклопропенил-катиону) 1957-жылы Р.Бреслоу синтездеп алган:



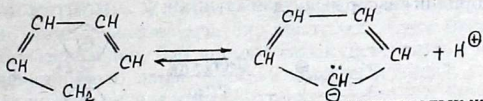
Трифенилциклопропенил- катионго бромдун жана катализаторлордун катышуусунда суутектин молекуласын таасир кылуудан үч мүчөлүү цикл үзүлбөйт жана ал катион кош байланышына жогорку молекулаларды кошуп албайт. Демек, мындай катион өтө туруктуу болуп, ароматикалык касиетке ээ.

Хюккелдин эрежеси боюнча $n=1$ болгондо циклде 6π -электрондору бар ($4 \cdot 1 + 2 = 6$) ароматикалык углеводороддордун эң жөнөкөйү — бензол. Бензол жана анын гомологдору жөнүндө мурдагы бөлүмдөрдө токтолгонбуз. Бензолдон башка циклде 6π -электрон-

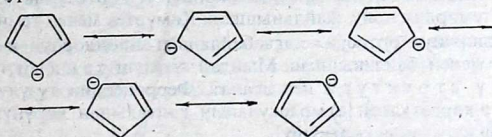
дору бар фуран, тиофен, пиррол, пиридин сыяктуу гетероциклдүү бирикмелер дагы ароматикалык бирикмелер болуп эсептелет. Гетероциклдүү бирикмелер кийинки бөлүмдө каралган.

Циклде 6л-электрондору бар жогоруда айтылган бирикмелерден башка, бензолдун цикли жок, айрым бир изоциклдүү иондор жана бирикмелер ароматикалык касиеттерге ээ. Мындай иондорго циклопентадиенил-анион, тропилий-катион жана трополондор тиешелүү. Төмөндө ушул иондорго жана бирикмелерге кыскача токтолобуз.

ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛ-АНИОН. Циклопентадиен - 1,3түн- CH_2 тобундагы суутектин атомдору өтө кыймылдуу келип, кислоталык касиетке ээ; метилен тобундагы суутектин атому алкин-Илердин суутек атомдорунан бир нече, ал эми алкандардын суутек атомунан 10^{30} эсе күчтүү кислота. Ошондуктан циклопентадиен -1,3түн метилен тобундагы бир суутектин атому төмөндөгүдөй диссоциацияланып, көмүртектин жана суутектин атомдору бир тегиздикте жайланышкан, жалпак түзүлүштөгү, C-C байланыштардын аралыгы 1,40 Å га барабар болгон циклопентадиенил-анионду пайда кылат:



Пайда болгон анион өтө туруктуу, анткени ал энергетикалык жагынан бири-бири менен эквиваленттүү болгон беш резонанс гибридинен турган төмөндөгүдөй структуралык түзүлүшкө ээ:

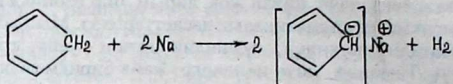


же булардын структуралык түзүлүшү жалпысынан төмөндөгүдөй:



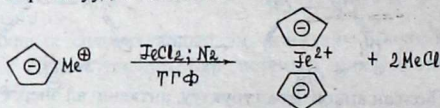
Демек, циклопентадиенил-анион, системадагы беш көмүртектин өздөрүнүн беш жана бир ашык p-электрондор менен конъюгирлешкен секстет p-электрондорду пайда кылат, натыйжада бул анион ароматикалык касиетке ээ.

Циклопентадиенил-анион иондордун ичинен эң биринчи синтезделинип алынган ароматикалык касиетке ээ болгон ион. Бул ионду биринчи жолу 1901-жылы Тиле циклопентадиен-1,3кө бензолдо майдаланган натрийди таасир кылуудан синтездеген:

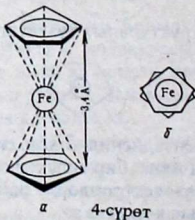


Циклопентадиенил-анион жогоруда каралган ароматикалык углеводороддор сыяктуу эле туруктуу болуп, ага негизинен электрофилдик орун алмашуу реакциялары мүнөздүү. Маселен ал сульфурлөө, галогендөө, алкилдөө ж.б. электрофилдик орун алмашуу реакцияларына кирет.

Циклопентадиенил-анион өткөөл металлдар менен металлоцендер деп аталган “сэндвич” түрүндөгү структураны пайда кылат. Эң биринчи сэндвич түрүндөгү синтезделинип алынган металлоценге феррацен тиешелүү. Ал инерттүү чөйрөдө, тетрагидрофурандын эритмесиндеги циклопентадиенилметаллга темирдин (II) хлоридин таасир кылуудан алынган:



Ферроцендин молекуласында циклопентадиенилдин эки иону бири-бири менен параллел, ал экөөнүн тең ортосунда эки валенттүү темирдин иону жайланышкан. Көмүртектен менен темирдин катиондорунун ортосундагы байланыш аниондордун π -электрондору менен байланышкан. Мындай түзүлүш сэндвич түрүндөгү структура деп аталат. Ферроцендин түзүлүшү 4-сүрөттө көрсөтүлгөн (а) молекуланын капталынан көрүнүшү, б) үстүнөн караганда көрүнүшү].



4-сүрөт

Ферроцендин түзүлүшү рентген структуралык анализ менен далилденген.

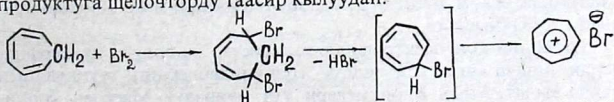
Ферроцен 174°C да балкып эрип, 249°C да кайноочу кызгылт сары түстөгү кристалл. Ал органикалык эриткичтерде эрип, сууда эрибейт. Ферроцен башка металлорганикалык бирикмелерден өзүнүн туруктуулугу менен айырмаланат. Маселен ал 470°C га чейин туруктуу жана аны туз кислотасы же натрийдин гидроксидинин суудагы эритмеси менен кайнатса да ажырабайт.

Ферроцен чыныгы эле ароматикалык углеводороддор сыяктуу анын бир же эки цикли тең электрофилдик реагенттер менен орун алмашуу реакцияларына кирип, анда кошуп алуу реакциялары жүрбөйт.

Ферроценди күчтүү кычкылдандыргычтар менен кычкылдандырууда (маселен HNO_3) молекуладагы темир үч валенттүү абалга өтүп, көгүлтүр ферроциний ионун пайда кылат $[\text{Fe}^{III}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$. Азыркы мезгилде ар түрдүү түстөгү көп сандаган металлоцендер белгилүү. Маселен кызгылт-көк түстөгү кобальтоцен $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Co}$, кызыл түстөгү хромоцен $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cr}$ ж.б.лар.

ТРОПОЛИЙ-КАТИОНУ. Жогоруда беш мүчөлүү циклдеги көмүртектердин атомдоруна кошумча бир электронду берүү менен циклде секстет электрондору бар ароматикалык системанын (циклопентадиенил-аниондун) пайда болорун көрдүк. Ушундай эле ароматикалык система циклде жети көмүртектин атому бар бирикме болгон циклогептатриен-1,3,5 тен бир электронду бөлүп чыгаруудан да пайда болот (циклде бош секстет электрондору калат). Мындай система катион болуп аны төмөндөгүдөй жолдор менен алууга болот:

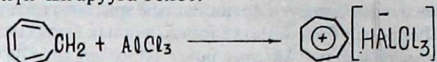
а) Циклогептатриен-1,3,5 кадимки эле каныкпаган изоциклдүү бирикме. Ал бромдун молекуласын кошуп алып, пайда болгон продуктуга щелочторду таасир кылуудан:



б) Күчтүү акцепторлорду (маселен трифенилметил-катионду же бензил-катионду) циклогептатриенге таасир кылуудан анын молекуласынан гидрид-ион бөлүнүп чыгат:

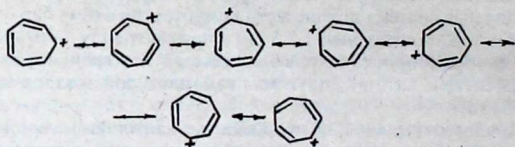


в) Циклогептатриен-1,3,5 тин молекуласынан гидрид-ионду алюминийдин хлоридинин же бешхлордуу фосфордун жардамы менен да бөлүп чыгарууга болот:



Циклогептатриен-1,3,5 менен бешхлордуу фосфордун ортосундагы реакция кадимки температурада эле жүрөт. Бул процессте продуктунун чыгышы 100% ке жакын болот.

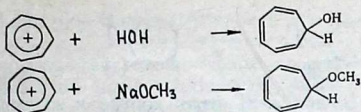
Жогорудагы циклогептатриен-1,3,5тен (тропилиденден) алынган ион тропилий-катион деп аталат. Эгерде тропилий-катиондогу оң заряд бир эле көмүртектин атомуна тиешелүү болсо, мындай катион башка карбоний-катиондор сыяктуу өтө туруксуз болуп, аралык продуктунун гана милдетин аткармак. Чындыгында оң заряд циклдеги жети көмүртектин атомдоруна бирдей тиешелүү болуп, бул катион энергетикалык жагынан бири-бири менен эквиваленттүү болгон өтө туруктуу жети резонанс гибридинен турган, жалпак түзүлүштөгү структурага ээ:



Системадагы көмүртектин атомдору бири-бири менен бирдей аралыкта жайланышкан.

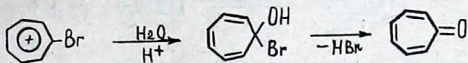
Тропилий-ион электрофилдик касиетке ээ болуп, нуклеофилдерди кошуп алып, нейтралдуу тропилидендердин туундуларын пайда кылат. Анын бирикмелери туз мүнөздүү. Маселен тропилий-иондун бромиди $[(\text{C}_7\text{H}_7)^+\text{Br}^-]$ сууда жакшы эрип, уюлсуз органикалык эриткичтерде эрибейт жана ага күмүштүн нитратынын суудагы эритмесин таасир кылууда бромдун иону толугу менен чөкмөгө өтөт.

Тропилий-катиондун суу менен реакцияга киришинен карбинол, натрийдин метилаты менен метокситропилиден пайда болот:

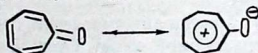


Тропилий-катион жогорудагылардан башка нуклеофилдерди да, маселен циан-анионду жана Гриньярдын реактивдериндеги радикалдарды оңой эле кошуп алат, б.а. тропилий-катион кислоталык касиетке ээ. Ал Льюистин кислотасына тиешелүү болуп, анын кислоталык күчү уксус кислотасыныкына жакын.

Тропилий-катиондун туундуларынын ичинен кетон-циклогептатриенон же тропон дагы циклде жети көмүртектин атому бар ароматикалык бирикме. Ал бромдуу тропилийди гидролиздөөдөн алынат:

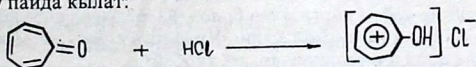


Бул кетон төмөндөгүдөй таутомердик абалда турат:

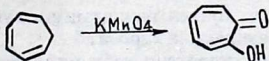


Тең салмактуулук солдон онду көздөй көбүрөөк жылышкан. Натыйжада циклдеги жети көмүртектин атомуна алты р электрондор текши жайланышып, цикл ароматтуулук касиетке ээ болот.

Тропон начар негиз. Ал хлордуу суутек менен реакцияга кирип, тузду пайда кылат:

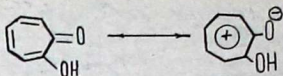


Циклде жети көмүртектин атому бар, түзүлүшү боюнча тропонго окшош, маанилүү ароматикалык бирикмелердин бири — трополон же 2-окситропон. Ал циклогептатриен-1,3,5ти калийдин перманганаты менен кычкылдандыруудан алынат:



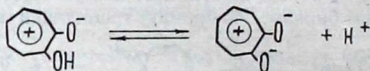
Трополон ийне сыяктуу, 49-50°C да балкып эрүүчү түссүз кристалл.

Трополондун карбонил тобундагы кычкылтектин атомун көздөй циклдеги бир электрондордун жылышынын натыйжасында, анын молекуласы төмөндөгүдөй мезомердик абалдан турат:



Тең салмактуулук солдон онду көздөй көбүрөөк жылышкан. Натыйжада циклдеги жети көмүртектин атомунда эркин алты р электрондор калып, трополон чыныгы эле ароматикалык бирикмелерге тиешелүү болот.

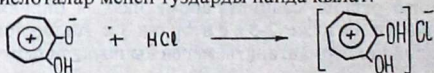
Айрым бир химиялык касиеттери боюнча трополон фенолго окшош. Маселен ага темирдин хлориди (III) сапаттык реагент болот жана ал иондорго төмөндөгүдөй диссоциацияланат (89-бетти карагыла):



Трополон уксус кислотасынан начар, бирок фенолдон күчтүү кислота. Ошондуктан ал көмүр кислотасынын туздарынан кислотаны сүрүп чыгарат.

Трополон тропондон айырмаланып, электрофилдик орун алмашуу реакцияларына оңой кирет. Орун алмашуу негизинен анын гидроксид тобунун α -, γ - жана ϵ -көмүртек атомдорунда жүрөт. Электрофилдик орун алмашуу реакцияларына галогендөө, нитрлөө, нитрозирлөө реакциялары тиешелүү. Ал арилдиазоний катиону менен реакцияга кирип, арилазотрополонду пайда кылат. Трополондун молекуласына Реймердин-Тимандын реакциясы боюнча альдегид тобун киргизүүгө болот (98-бетти карагыла). Бирок, трополондун ядросу Фриделдин-Крафтстын методу менен алкилдөө жана ацилдөө реакцияларына кирбейт.

Трополон кислота болсо дагы ал бир аз негиздүүлүк касиетке ээ болуп, күчтүү кислоталар менен туздарды пайда кылат:

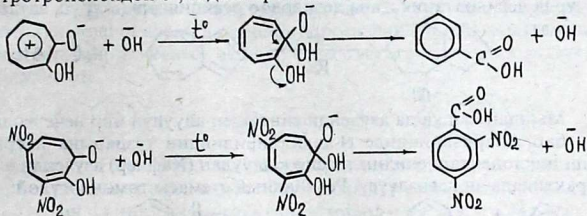


Ошондуктан ал концентрацияланган күкүрт кислотасы менен сульфирлөө реакциясына кирбейт.

Трополондун гидроксид тобу органикалык кислоталардын ангидриддери жана хлорангидриддери менен (кислоталар менен эмес) ацилдөө реакциясына кирип, татаал эфирлерди, диалкилсульфаттар же диазометан менен алкилдөө реакциясына кирип, жөнөкөй эфирлерди пайда кылат (89-беттеги фенолдордун касиеттерин карагыла). Трополондун жөнөкөй эфирлери фенолдон жө-

нөкөй эфирлерине салыштырганда гидролиз реакциясына оной кирет.

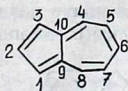
Жогорулатылган температурада нуклеофилдүү реагенттерди трополонго жана анын туундуларына таасир кылганда ал бензой кислотасына жана анын туундуларына кайра топтоштурулат. Маселен трополондун өзүнөн бензой кислотасы пайда болсо, α , γ -динитротрополондон *o*-, *p*-динитробензой кислотасы пайда болот:



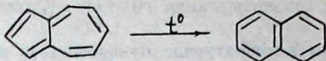
Трополондун көптөгөн туундулары жаратылыш заттары болуп, көбүнчө өсүмдүктөрдүн составында кезигет. Айрым бир жыгач өсүмдүктөрүнүн чирип кетүүгө туруктуулугу, алардын составында фунгициддик касиетке ээ болгон трополондун туундуларынын бардыгы менен байланыштуу. Маселен туя жыгачынын составында туяплициндер деп аталган α -, β - жана γ -изопропилтрополондор фунгициддик касиеттерге ээ.

Трополондун цикли алкалоид-колхицидин составында да болот.

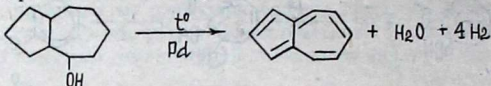
Молекулада бензолдун шакекчеси жок ароматикалык бирикмелерге аз улен же бицикло-[5,3,0]-декапентаен да тиешелүү. Анын молекуласы конденсацияланган циклопентадиен менен циклогептатриендин шакекчесинен турат. Ал 99°C да балкып эрүүчү, көк түстөгү кристалл. Түзүлүшү төмөндөгүдөй:



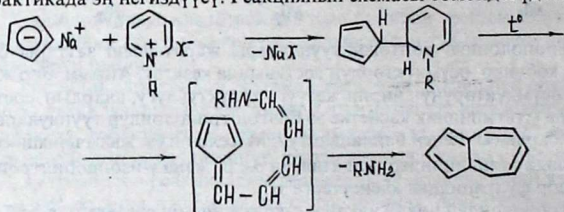
Бицикло-[5,3,0]-декапентаендин өңүнө жараша ага азулен деген ат берилген. Азулен нафталиндин изомери. Анын туруктуулугу нафталиндикинен төмөн, ошондуктан 350°C да, вакуумда толугу менен нафталинге изомерленет:



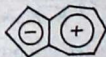
Азулен жаратылышта эркин түрүндө кездешет. Ал синтетикалык жолдор менен алынат. Маселен бицикло-[5,3,0]-деканолду 300-350°C да палладий катализаторунун үстүнөн өткөрүүдө, бир эле учурда дегидратация жана дегидрлөө реакциялары жүрүп, азулен алынат:



Мындан башка да азуленди синтездеп алуунун бир нече жолдору бар. Алардын ичинде N-алкилпиридиндин туздарына натрийдин циклопентадиенилин таасир кылуудан (Хафнер) азуленди алуу практикада эң негиздүүсү. Реакциянын схемасы төмөндөгүдөй:



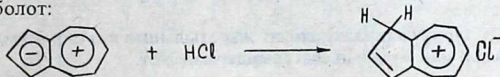
Азулендин молекуласындагы ар бир көмүртектин атомдорунда p-орбиталдары бар. Бул орбиталдар жалпыланган бирдиктүү электрондордун системасын пайда кылса дагы, беш жана жети мүчөлүү циклдеги электрондордун тыкыстыктары бирдей эмес. Анткени беш мүчөлүү цикл да, жети мүчөлүү цикл да туруктуу болуштары үчүн алар секстет p электрондорго ээ болууга умтулушуп, жети мүчөлүү циклден беш мүчөлүү циклге бир p электрон жылышат. Натыйжада беш мүчөлүү цикл терс, жети мүчөлүү цикл он зарядга ээ болуп, азуленге төмөндөгүдөй формула туура келет:



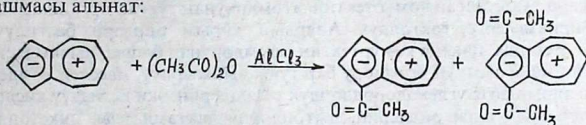
Азулендин мындай түзүлүшүн анын уюлдуулугу (диполдук моменти 1,0Dга барабар) жана ар бир көмүртектин атомдорундагы электрондордун тыкыстыгы далилдейт. Кванттык-механикалык эсептөөлөр көрсөткөндөй циклдеги көмүртектин атомдорунун

электрондорунун тыкыстыгы төмөндөгүдөй: 1- жана 3-көмүртектердики 1,173, 2-көмүртектики 1,047, 4- жана 8-көмүртектердики 0,855, 5- жана 7-көмүртектердики 0,985, 6-көмүртектики 0,870, 9- жана 10-көмүртектердики 1,022. Жалпысынан алганда азулендин молекуласындагы эки циклдеги ар бир көмүртектердин атомдорунда электрондордун тыкыстыгы бирден көбүрөөк.

Азулендин беш мүчөлүү циклинде электрондордун тыкыстыгы жогору болгондуктан (терс заряддуу) ал күчтүү кислоталардын протонун кошуп алып, азулендин хромофордук системасы өзгөрүп, тропилий-катионго окшош, сары түстөгү азулендин катиону пайда болот:



Азулендин беш мүчөлүү цикли электрофилдик орун алмашуу реакцияларына да оңой кирет. Орун алмашуу реакциялары адегенде 1-, андан кийин 3-көмүртектин атомдорунда жүрөт. Маселен азуленди Фриделдин-Крафтстын методу боюнча уксус ангидриди менен ацилдөөдөн 1-ацетил жана 1,3-диацетилазулендердин аралашмасы алынат:



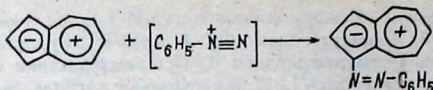
Азулендин молекуласында ушундай эле алкилдөө реакциялары да жүрөт, бирок продуктулардын чыгышы анчейин көп болбойт.

Азот жана күкүрт кислоталары күчтүү кислоталар болгондуктан, азуленди алар менен нитрлөөгө жана сульфирлөөгө болбойт (молекулада протондошуу жүрүп, азулендин катиону пайда болот). Бирок, азуленди пиридиндин эритмесиндеги тетранитрометан менен нитрлөөдөн, анын молекуласындагы 1- жана 3-көмүртектердин атомдорундагы суутектин атомдору нитро топ менен орун алмашат.

Диоксансульфотриоксидди же уксус кислотасындагы күкүрт кислотасын азуленге таасир кылганда 1,3-азулендисульфокислотасы пайда болот.

Азуленди галогенсукцинимид менен галогендөөдөн 1-галоген жана 1,3-дигалогеназулендер аралашмасы алынат.

Азулен арилдиазоний туздары менен азоайкалыштыруу реакциясына кирип, 1-арилазоазуленди пайда кылат:



Азулендин жети мүчөлүү циклиндеги 4- же 8-көмүртектердин атомундагы суутектин атомдору күчтүү нуклеофилдер менен (металлорганикалык бирикмелер жана натрийдин амиди) орун алмашуу реакцияларына кирип, 4- же 8-алкилазулендерди жана 4- же 8-аминазулендерди пайда кылат. Бирок, азулендин молекуласындагы нуклеофилдик орун алмашуу реакциялары өтө эле аз изилденген.

Ар түрдүү алкилазулендер жаратылышта кээ бир өсүмдүктөрдүн эфир майларынын составында кездешет.

ХІІІ БӨЛҮМ

ГЕТЕРОЦИКЛДҮҮ БИРИКМЕЛЕР

Бул бөлүмгө чейин, жогоруда негизги чынжырчалары ачык жана туюкталган көмүртектин атомдорунан турган органикалык бирикмелерге токтолдук. Алардын айрым бирлери белгилүү шарттарда циклде көмүртектин атомдорунан башка кычкылтектин жана азоттун атомдору бар туюк чынжырлуу, маселен этилен катарындагы углеводороддордун оксиддерин, эки негиздүү кислоталардын ангидриддерин, лактондорду, лактамдарды, дикетопиперазиндерди, диоксанды, паральдегидди, метальдегидди, фталидди ж.б. бирикмелерди пайда кылат. Мындай бирикмелер, б.а. циклде көмүртектин атомунан башка кычкылтектин, азоттун ж.б. валенттүүлүгү экиден кем эмес элементтердин атомдору (маселен селендин, теллурдун, фосфордун, кремнийдин, бордун ж.б.) бар бирикмелер гетероциклдүү бирикмелер деп аталат ("гетеро" деген гректин "heteros" - "чоочун", "башка" деген сөзүнөн алынган). Жогорудагы аты аталган гетероциклдүү бирикмелер ачык чынжырлуу бирикмелерден оңой пайда болуп, кайра аларга оңой эле айланат. Ошондуктан алар ациклдүү жана карбоциклдүү бирикмелер менен чогуу каралган. Бул бөлүмдө химиялык жана физикалык касиеттери боюнча бензолго жакын, б.а. ароматтуу мүнөзгө ээ болгон, циклде көмүртектин атомунан башка кычкылтектин, күкүрттүн жана азоттун атомдору бар гетероциклдүү бирикмелерге токтолобуз.

Карбоциклдүү бирикмелер сыяктуу эле беш жана алты мүчөлүү гетероциклдүү бирикмелер өтө туруктуу. Мындай молекулалар

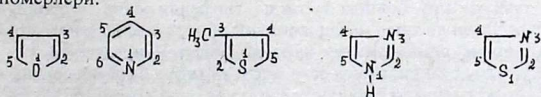
моноциклдүү же конденсацияланган түрдө кездешип, алардын циклдеринде көмүртектин атомунан башка бир же бир нече бирдей же ар башка гетероатомдор болот.

Демек, ароматикалык мүнөзгө ээ болгон гетероциклдүү бирикмелер циклдеги атомдордун санына жараша беш жана алты мүчөлүү, циклдеги гетероатомдордун санына жараша моно-, ди-, три- жана полигетероатомдуу, молекуладагы циклдердин мүнөзүнө жараша моноциклдүү жана конденсацияланган гетероциклдүү бирикмелерге бөлүнөт. Маселен:



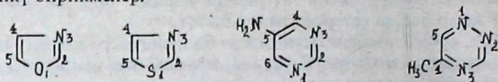
Жогорудагы мисалдарда көрсөтүлгөн ароматикалык мүнөздөгү гетероциклдүү бирикмелердин атайын аттарынан (тривиалдык) башка төмөндөгүдөй номенклатуралар да колдонулат:

а) Циклдеги атомдордун номери гетероатомдон башталып, молекулада суутектин атому башка атом же атомдордун топтору менен орун алмашкан болсо, же циклде экинчи гетероатом болсо, алар мүмкүн болушунча аз номерге ээ болгондой кылып, циклдеги атомдорго айландыра номер коюлат. Бир эле циклде бир нече гетероатомдор болсо, биринчи номер кычкылтектин, андан кийин күкүрттүн, аягында азоттун атомуна тиешелүү болот. Эгерде циклде имин ($>NH$) тобу жана азоттун атому (N) болсо, биринчи номер имин тобуна коюлат; б.а. гетероатомдорго номерлерди коюу төмөндөгүдөй катарда жайланышат: O,S,NH,N. Маселен төмөнкү бирикмелердин циклиндеги атомдордун номерлери:



б) Ароматикалык мүнөзгө ээ болгон беш мүчөлүү гетероциклдүү бирикмелердин аттары —“ол”, алты мүчөлүүлөрдүкү —“ин” мүчөсү менен бүтөт. Циклдеги гетероатомдордун жаратылышына жараша кычкылтектин атому окса-, күкүрттүкү тиа-, азоттуку аза-, эгерде алардын саны циклде бирден көп болсо ди-, три-, тетрокса-, ди-, три-, тетратиа-, ди-, три-, тетраза- деп аталат. Маселен фуран-оксал, тиофен-тиол, пиррол-азол, пиридин-азин (эки үндүү ка-

тар келгенде “а” тамгасы колдонулбай түшүп калат) деп аталса, төмөнкү бирикмелер:



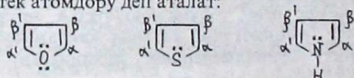
1,3-оксазол, 1,3-тиазол, 5-амин-1,3-дiazин, 5-метил-1,2,4-триазин деп аталат.

в) Конденсацияланган гетероциклдүү бирикмелерди тривиалдык аттарынан башка, аларды пайда кылган циклдердин аттары менен да атоого болот, маселен: кумарон-бензофуран, тионафтен-бензотиофен, хинолин-бензопиридин, акридин-добензопиридин.

Ароматикалык мүнөзгө ээ болгон гетероциклдүү бирикмелер жаратылышта өтө кенен тараган жана алар практикада синтетикалык жолдор менен да алынат. Жаратылышта алар айрым бир витаминдердин, алкалоиддердин, пигменттердин, дары-дармек заттардын структуралык негизин түзүп, биологиялык активдүү заттардын (нуклеотиддердин, антибиотиктердин, амин кислоталарынын, пестициддердин) составында кезигет.

А. БЕШ МҮЧӨЛҮҮ, БИР ГЕТЕРОАТОМДУУ ГЕТЕРОЦИКЛДҮҮ БИРИКМЕЛЕР

Ароматикалык касиетке ээ болгон беш мүчөлүү гетероциклдүү бирикмелердин эң жөнөкөйлөрү фуран, тиофен, пиррол жана алардын гомологдору. Фурандын, тиофендин жана пирролдун 2-жана 5-көмүртөк атомдору α -, α' -, 3-жана 4-көмүртөк атомдору β -, β' - көмүртөк атомдору деп аталат:

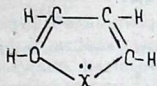


Бул түзүлүштөрү боюнча фуранды, тиофенди жана пирролду конъюгирлешкен диендер менен жөнөкөй эфир, сульфид (тиозфир) жана экинчилик амин сыяктуу кароого болот. Чындыгында кээ бир кошуп алуу реакцияларын эске албаганда бул бирикмелердин касиеттери жогорудагы түзүлүштөргө туура жооп бербейт. Маселен пирролдун экинчилик аминдер сыяктуу негиздүүлүк касиеттери жок, ал эми тиофен болсо, сульфиддер сыяктуу кадимки шартта кычкылдануу реакциясына кирбейт. Бирок, бул бирикмелер жана алардын туундулары бензол сыяктуу электрофилдик орун алмашуу, маселен нитрлөө, сульфирлөө, галогендөө, Фриделдин-Крафтстын методу менен ацилдөө, айрым учурларда diaзоний

туздары менен азоайкалыштыруу жана Реймердин-Тимандын реакцияларына кирет.

Күйгүзүүдөн бөлүнүп чыккан жылуулук чоңдугу боюнча эсептегенде конъюгирлешүү энергиясы фурандыкы 22 ккал/мольго, тиофендики 28 ккал/мольго, пирролдуку 24 ккал/мольго барабар, б.а. жогорку бирикмелердин конъюгирлешкен диендердин (конъюгирлешкен диендердики 3 ккал/моль) өтө айырмаланып, бензолдун конъюгирлешүү энергиясына (бензолдуку 36 ккал/моль) жакын болот. Булардын ичинен бензолго жакыны — тиофен, көбүрөөк айырмаланганы — фуран.

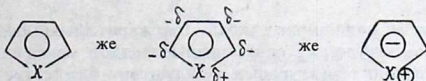
Жогорудагы гетероциклдүү бирикмелердин структурасын жалпысынан:



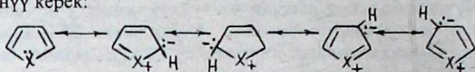
деп эсептегенде, алардын молекулаларындагы атомдордун электрондук байланыштары төмөндөгүдөй болот. Циклдеги төрт көмүртектин атомдору үч σ -байланыштарын пайда кылгандан кийин (sp^2 электрондор менен) ар бир көмүртектин атомунда бирден бош р электрондор калат. Алар гетероатомдогу бош турган эки р электрондор менен бирдикте циклде конъюгирлешкен беш атомго бирдей тиешелүү болгон алты π -электрондорду пайда кылат. Гетероатомдогу бош турган эки р электрондор циклдеги көмүртектин атомдорун көздөй жылышкандыктан гетероатомдор бир аз оң зарядга ээ, б.а. циклдеги электрондордун жылышы төмөндөгүдөй:



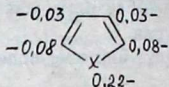
Демек, беш мүчөлүү гетероциклдүү бирикмелер бензол сыяктуу эле ароматикалык бирикмелерге тиешелүү болгондуктан (циклдеги π -электрондордун саны алтыга барабар), аларга төмөнкү структураларды жазуу туура:



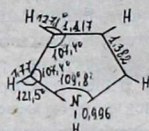
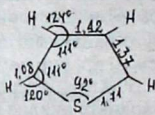
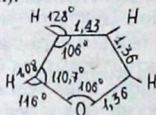
Жогорудагы ион түрүндөгү түзүлүштөгү гетероциклдүү бирик-мелерди төмөндөгүдөй резонанстык структуралардан турат деп түшүнүү керек:



Бул молекулалардын α -көмүртек атомдорунда электрондордун булуттарынын тыкыстыгы β -көмүртек атомдоруна көбүрөөк болот:



Физикалык изилдөөлөр көрсөткөндөй фурандын, тиофендин жана пирролдун молекулалары жалпак болуп, молекуладагы атомдор бир тегиздикте жайланышкан. Алардын молекулаларындагы атомдордун аралыктары (Å менен) жана бурчтары (градус менен):



Бул бирикмелердин α - β -көмүртек атомдорунун аралыгы 1,36–1,382 Å га, β - β' -көмүртек атомдоруна 1,417–1,43 Å га барабар, б.а. кадимки С-С кош байланышка (1,34Å) салыштырганда жогорку молекулалардын С-С кош байланыштарынын аралыгы бир азга узунураак, ал эми жөнөкөй С-С байланыштардын аралыгы кадимки С-С жөнөкөй байланышка (1,54Å) салыштырганда бир кыйла кыскараак болот.

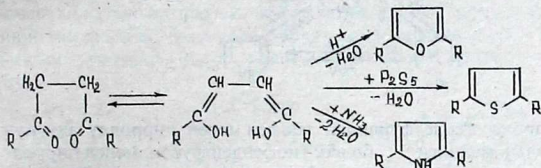
Демек, фурандын, тиофендин жана пирролдун жогорудагы айтылган касиеттери жана түзүлүштөрү алардын ароматикалык бирикмелерге тиешелүү экендигин далилдейт. Бензолдун жана моногетероатомдуу беш мүчөлүү гетероциклдүү бирикмелердин ароматтуулугу төмөндөгүдөй катарда жайланышкан: бензол > тиофен > пиррол > фуран.

ФУРАНДЫ, ТИОФЕНДИ ЖАНА ПИРРОЛДУ АЛУУНУН ЖАЛПЫ МЕТОДОРУ.

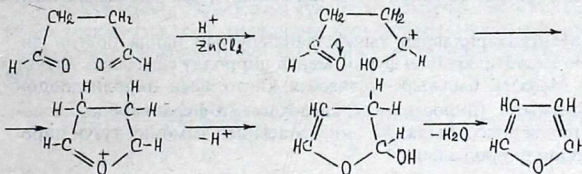
Фуран, тиофен жана пиррол айрым бир жаратылыш продуктуларын кайра иштетүүдөн же синтетикалык жолдор менен алынат. Бул бирикмелердин структуралык түзүлүштөрү бир тектүү болгондуктан аларды синтетикалык жолдор менен алуунун жалпы ме-

тоддору бар. Аларга төмөнкүлөр тиешелүү:

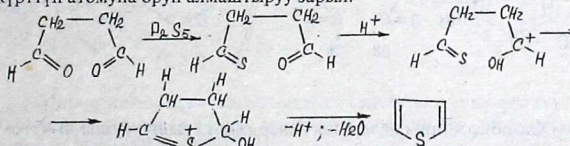
а) 1,4-Диоксидибиримелерге ар түрдүү реагенттерди таасир кылуудан молекулада циклдешүү реакциясы жүрүп, экинчи реагенттин жаратылышына жараша фуран, тиофен, пиррол жана алардын гомологдору алынат (Паалдын-Кнорранын синтези). Синтездердин жалпы схемасы:



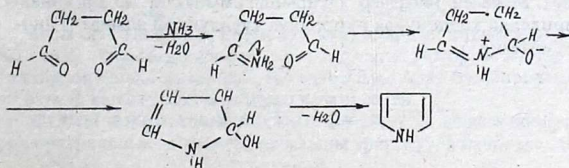
Бул процессте фуран, маселен акак альдегидинен алынат:



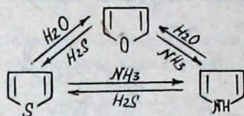
Ушул сыяктуу эле тиофен алынат, бирок тиофенди синтездөөдө адегенде пентасульфид фосфордун (P_2S_5) жардамы менен акак альдегидинин бир карбонил тобундагы кычкылтектин атомун күкүрттүн атомуна орун алмаштыруу зарыл:



Пирролду алуу үчүн адегенде акак альдегидинин бир карбонил тобун аммиактын жардамы менен имин тобуна айландыруу керек:

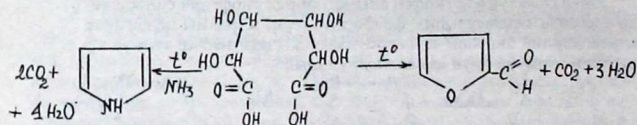


б) Жогорку температурада (400-500°C), катализатордун катышуусунда (Al_2O_3) фуранга, тиофенге, пирролго аммиакты, күкүрттүү суутекти жана суунун буусун таасир кылуудан бул гетероциклдүү бирикмелер бири-бирине өтөт (Ю.К.Юрьев):

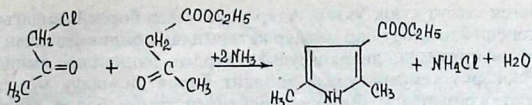


Бул процесстерде фурандан тиофен менен пирролду алуунун практикалык мааниси болсо, тиофенден фуран менен пирролду, пирролдон фуран менен тиофенди синтездөөдө продуктулардын чыгышы өтө аз болуп (2-3% тен ашпайт), практикада мааниси жок.

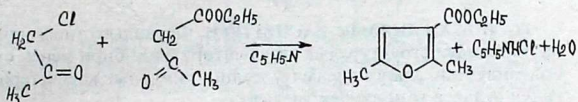
в) Моносахариддерди кычкылдандыруудан пайда болгон дикарбон кислоталарынан фуран менен пирролду синтездеп алууга болот. Маселен былжыр (слизевая) кислотасын пиролиздөөдөн пиробылжыр (пирослизевая) кислотасы (α -фуранкарбон кислотасы) пайда болсо, былжыр кислотасынын аммоний тузун пиролиздөөдөн пиррол алынат:



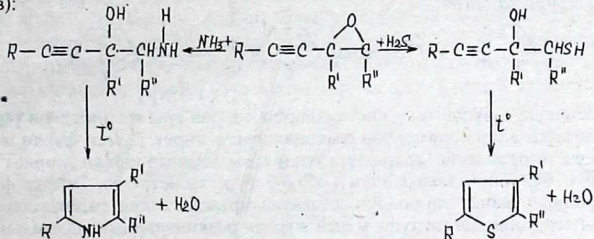
г) α -Хлороксибирикмелер негиздердин катышуусунда β -кетозфирлер менен конденсация реакциясына кирип, негиздердин жаратылышына жараша фурандын же пирролдун туундуларын пайда кылат. Маселен негиздер катарында аммиакты же органикалык аминдерди колдонууда пирролдун туундулары алынат (Ганчтын синтези):



Ушул эле бирикмелер, негиздер катарында пиридинди колдонгондо, ал катализатордун гана милдетин аткарат да α -хлороксобирикмелер менен β -кетозфирлердин конденсацияланышынан фурандын туундулары пайда болот (Ф.Фейстгин-Е.Бенаринин синтези):



д) Ацетилендин туундулары күкүрттүү көмүртек жана аммиак менен реакцияга кирип, тиофендин жана пирролдун туундуларын пайда кылат. Реакциялардын схемасы төмөндөгүдөй (Ф.Я.Первев):



е) Диацетилендин катализатордун катышуусунда күкүрттүү көмүртек жана аммиак менен реакцияга киришинен тиофен жана пиррол алынат (Шульте):



Фуранды, тиофенди, пирролду жана алардын айрым туундулары менен гомологдорун синтездеп алуудагы жогорку жалпы методдордон башка да атайын методдор бар. Алар бул бирикмелерди өзүнчө караган бөлүкчөлөрдө келтирилген.

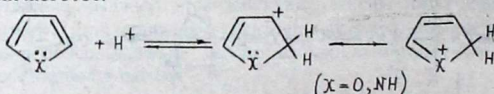
ЖАЛПЫ ФИЗИКАЛЫК КАСИЕТТЕРИ. Фуран, тиофен жана пиррол органикалык эриткичтерде жакшы эрип, сууда начар же такыр

эрибеген түссүз суюктуктар. Алар молекулада бирдей сандагы көмүртектин атомдору бар майлар катарындагы бирикмелерден (жөнөкөй эфирлерден, диалкилсульфиддерден, экинчилик аминдерден) жогорку температурада кайнайт, бирок диполдук моменти майлар катарындагы бирикмелердикинен төмөн болот. Маселен фурандын диполдук моменти 0,7 Дга, пирролдуку 1,55 Дга барабар. Гетероциклдүү бирикмелердин диполдук моменти гетероатомдон циклиди көздөй багытталган:



ЖАЛПЫ ХИМИЯЛЫК КАСИЕТТЕРИ. Фурандын, тиофендин жана пирролдун структуралык түзүлүштөрү бири-бири менен окшош болгондуктан, аларга тиешелүү жалпы химиялык касиеттери белгилүү. Аларга төмөнкүлөр тиешелүү:

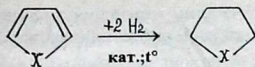
а) Фуран, айрыкча пиррол, кислоталардын протонун α -көмүртектин атомдоруна оной эле кошуп алып, циклдин конъюгирлешкен байланыштарын бузуп, молекулалардын ароматтуулук касиеттерин жоготот:



Мындай түзүлүштөгү системалардын андан ары же циклдери үзүлөт, же алар полимерлөө реакцияларына кирет. Демек, фуран менен пиррол жана алардын туундулары кислоталардан “коркот”, б.а. бул бирикмелер ацидофобдук касиетке ээ. Эгерде фурандын жана пирролдун молекулаларында алкил радикалдары болсо, циклдин үзүлүшү менен жүргөн реакциялардын ылдамдыгы жогорулайт, тескерисинче -COOH , >C=O , -NO_2 , фенил радикалы ж.д.у.с. атомдордун топтору болсо, циклдин үзүлүшү менен жүргөн реакциялардын ылдамдыгы төмөндөйт.

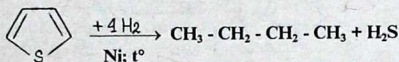
Ал эми тиофен болсо, фуран менен пирролдон айырмаланып, кадимки кислоталар менен тоиний туздарын пайда кылбайт, б.а. тиофенге кадимки кислоталарды таасир кылганда ал ароматтуулук касиеттерин жоготпойт, натыйжада тиофен ацидофобдук касиетке ээ эмес. Тиофендин тионий туздары, маселен $(\text{CH}_3)_3\text{O}^+\cdot\text{BF}_4^-$ сыяктуу реагенттер менен гана пайда болот.

б) Катализатордун катышуусунда (Ni, Pd, Pt), басымдын астында жана ысытууда фуран, тиофен, пиррол суутектин молекулаларын кошуп алып, тетрагидрофуранды, тетрагидротиофенди жана тетрагидропирролду пайда кылат:



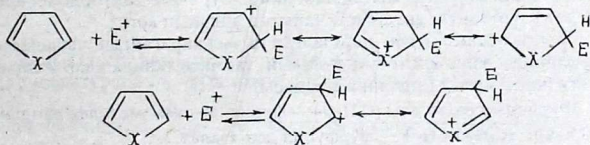
(X=O,S,NH)

Гидрирлөө реакциясына тиофен жана анын туундулары фуран менен пирролго жана алардын туундуларына салыштырганда кыйынчылыкта кирет. Белгилүү шарттарда, гидрирлөө реакциясында тиофендин цикли үзүлүп, н-бутан жана күкүрттүү суутек пайда болот:



в) Фуран, тиофен, пиррол жана алардын туундулары ар түрдүү электрофилдүү реагенттер менен реакцияга кирет. Электрофилдүү реагенттер менен реакцияга кирүүдө, бензолдун жана беш мүчөлүү гетероциклдүү бирикмелердин активдүүлүгү төмөндөгүдөй катарда жогорулайт: бензол < тиофен < фуран < пиррол.

Фурандын, тиофендин жана пирролдун молекулаларында электрофилдик орун алмашуу реакциялары α -көмүртектин атомдорунда жүрөт, анткени алардын молекуласындагы көмүртектин атомдорунда электрондордун тыкыстыгы β -көмүртектердикинен жогору (64-бетти карагыла), экинчиден электрофилдер аларга чабуул жасаганда α - жана β -көмүртектин атомдорунда төмөндөгүдөй σ -комплексер пайда болот:



Демек, электрофилдер α -көмүртектин атомдорунда β -көмүртектин атомдоруна салыштырганда туруктуу болгон σ -комплексерди пайда кылгандыктан (54 - 56-беттерди карагыла), электрофилдик орун алмашуу α -көмүртектин атомдорунда жүрөт экен.

1. ФУРАН

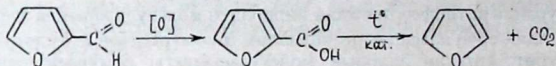
Жыгачтарды кургак буулантып айдоодон пайда болгон чайырлардын составында анча көп эмес санда фуран менен α -метилфуран кездешет.

Фуранды жогорудагы жалпы методдордон башка (263-265-беттерди карагыла), төмөндөгүдөй синтетикалык жолдор менен алууга болот:

а) Өнөр жайларда фурфурол менен суунун буусун 400°C да, цинктин хромити (катализатор) аркылуу өткөрүүдөн фуран алынат. Мындай шартта фурфуролдун молекуласында декарбонилдөө реакциясы жүрөт:



б) Фурфуролдон алынган α -фуранкарбон кислотасын жездин катышуусунда (катализатор) натрон акиташы же үчүнчүлүк аминдер (маселен хиолин) менен кошуп ысытуудан (220°C), кислотанын молекуласында декарбоксилдөө реакциясы жүрүп, фуран алынат:



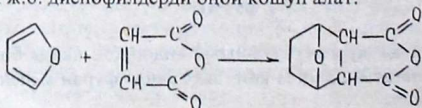
Бул метод фуранды лабораторияда алууда колдонулат.

Фуран — сууда эрибеген, органикалык эриткичтер менен бардык көлөмдө аралашкан, $31,3^{\circ}\text{C}$ да кайноочу түссүз суюктук. Анын жыты хлороформдун жытына окшош. Фуранды сактоодо ал адегенде күнүрттөнүп, андан ары чайырга айланып кетет.

Туз кислотасы менен нымдалган кызыл карагайдын чычаласына фуранды жана анын туундуларын тамчылатканда алар жашыл түстү пайда кылат (лигнин реакциясы).

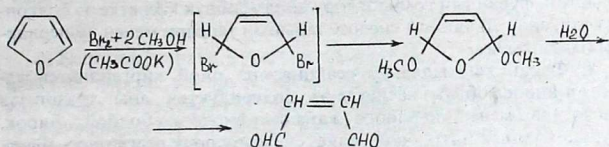
Фурандын радикалы ($\text{C}_4\text{H}_3\text{O}$) — фурил, ал эми метилфурандын радикалы ($\text{C}_4\text{H}_3\text{O}-\text{CH}_2$) — фурфурил деп аталат.

Химиялык мүнөзү боюнча фуран ароматикалык бирикмелер менен конъюгирлешкен диендердин ортосундагы касиеттерге ээ. Башка моногетероатомдуу, беш мүчөлүү гетероциклдүү бирикмелерге салыштырганда фуранга кошуп алуу реакциялары көбүрөөк мүнөздүү. Маселен ал конъюгирлешкен диен углеводороддору сыяктуу малеин ангидридин, ацетилендикарбон кислоталарынын эфирлерин ж.б. диенофилдерди оңой кошуп алат:

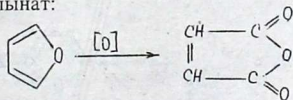


Галогендерди (маселен бромду) фуранга таасир кылганда, бром фурандын 2,5-көмүртөк атомдоруна кошулуп, туруксуз болгон 2,5-дибром-2,5-дигидрофуранды пайда кылат. Бул продуктуну эркин түрүндө бөлүп алууга болбойт.

Фурандын α -көмүртөк атомдоруна бромдун кошулушун төмөндөгүдөй жол менен далилдөөгө болот. Уксус кислотасынын калий тузун катализатор катарында колдонуп, метил спиртиндеги бромду фуранга таасир кылуудан адегенде туруксуз болгон 2,5-дибром-2,5-дигидрофуран алынып, ал тез эле 2,5-диметокси-2,5-дигидрофуранга айланат. Алынган продуктуну гидролиздөөдөн малеин альдегиди пайда болот. Демек бул процесстин схемасы:



Ванадийдин оксидин (V) катализатор катарында колдонуп, $320^\circ C$ да фуранды абадагы кычкылтек менен кычкылдандыруудан малеин ангидриди алынат:



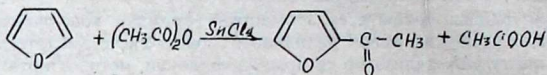
Башка кычкылдандыргычтар менен да (маселен HNO_3), төмөнкү температурада эле фурандын цикли үзүлөт. Эгерде фурандын молекуласында $-C(=O)_R$, $-C(=O)OH$ ($R =$ алкил радикалы же H) сыяктуу суу-

тектин атому менен орун алмашкан атомдордун топтору болсо, алар кычкылдандыргычтарга туруктуу келет.

Жогорудагы кошуп алуу жана кычкылдануу реакцияларынан башка фуран айрым бир реагенттер менен электрофилдик орун алмашуу реакцияларына кирет. Мындай реакциялардын ылдамдыгы бензолго салыштырганда фурандын молекуласында бир кыйла жогору болот. Бул касиеттери боюнча ал (фуран) фенолго көбүрөөк окшош. Электрофилдик орун алмашуу реакцияларына төмөнкүлөр тиешелүү:

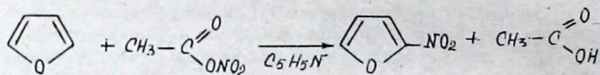
а) Фуранга катализатор катарында хлордуу цинк, хлордуу калай (IV) сыяктуу Льюистин начар кислоталарын колдонуп, кисло-

талардын ангидриддерин таасир кылуудан ал ацилдөө реакциясына кирип (Фриделдин-Крафтстын реакциясы), кетондорду пайда кылат (Г.Л.Стадников, Я.Л.Гольдфарб):



Бирок, Фриделдин-Крафтстын методу менен фуранды алкилдөөгө болбойт, анткени фурандын өзү жана аны “алкилдөөдөн” алынган фурандын гомологдору ацидофобдук касиетке ээ болгондуктан, алар Льюистин кислоталарынын таасири менен чайырларды пайда кылат.

б) Фуран кычкылдануу реакциясына оңой киргендиктен жана ал ацидофобдук касиетке ээ болгондуктан аны түздөн-түз кислоталар менен нитрлөөгө жана сульфирлөөгө болбойт. Бирок, фуран жумшак нитрлөөчү жана сульфирлөөчү реагенттер менен оңой нитрлөө жана сульфирлөө реакцияларына кирет. Маселен пиридиндин эритмесинде фуранга ацетилнитратты таасир кылуудан α -нитрофуран алынат:

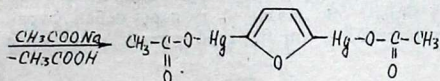
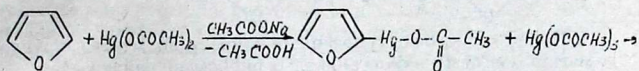
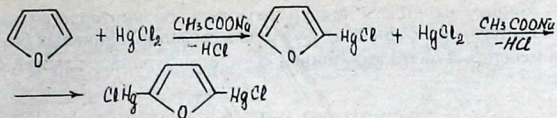


Ал эми пиридиндин чөйрөсүндө, күкүрт ангидриди (SO_3) менен пиридиндин комплекси фуран менен реакцияга кирип, пиридин байланышкан фурандын α -сульфокислотасын пайда кылат (Терентьев А.П.):

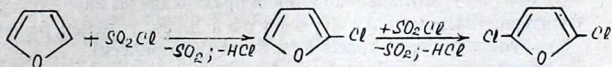


Фурандын туундусу болгон α -фуранкарбон кислотасын концентрацияланган азот кислотасы же нитрлөөчү аралашма жана түтөгөн күкүрт кислотасы менен бензол сыяктуу эле нормалдуу нитрлөөгө жана сульфирлөөгө (α -көмүртект атомун) болот.

в) Фуран жана анын туундулары натрийдин ацетатынын катышуусунда (катализатор) сымаптын ацетаты же хлордуу сымап (II) менен меркурирлөө реакциясына оңой кирет (Х.Гильман):

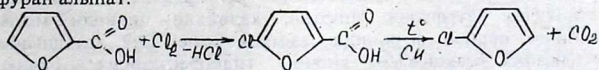


г) Кадимки шартта, фуран галогендер менен кошуп алуу реакциясына кирери жогоруда каралган (269-бет). Хлор -40°C да фуран менен электрофилдик орун алмашуу реакциясына кирип, 2-хлорфуранды жана 2,5-дихлорфуранды пайда кылат. Ушундай эле продуктулар фуранга кадимки шартта хлордуу сульфурилди таасир кылуудан алынат:

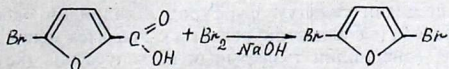


Бул процессте, реакциянын акырында, фурандын бардык суутек атомдору хлор менен орун алмашышы мүмкүн.

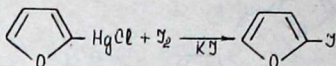
Практикада α -хлорфуранды α -фуранкарбон кислотасынан алуу ыңгайлуу. α -Фуранкарбон кислотасы хлор менен реакцияга кирип, 5-хлор-2-фуранкарбон кислотасын пайда кылат. Алынган продуктуну пиридиндин эритмесинде, жездин порошогунун катышуусунда ысытуудан декарбоксилдөө реакциясы жүрүп, α -хлорфуран алынат:



5-Бром-2-фуранкарбон кислотасы ушул эле жол менен 100°C да алынып, ага щелочтун катышуусунда (NaOH) бромду таасир кылуудан 2,5-дибромфуран пайда болот:

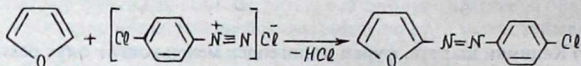


Иоддуу калийдеги иоддун же уюлсуз эриткичтердеги бромдун, же хлордуу сульфурилдин фурандын сымапорганикалык бирикмеси менен реакцияга киришинен α -галогенфурандар алынат. Маселен:



2-Иодфуран абсолюттук эфирдин чөйрөсүндө, металл түрүндөгү магний менен магнийорганикалык бирикмени пайда кылат.

д) Фенол сыяктуу айрым бир diazonий туздары менен фуран азоткалыштыруу реакциясына кирип, азобирикмелерди пайда кылат. Маселен:



Бул реакцияда diazonий туздары электрофилдин милдетин аткарат (реакциянын механизмин 152 -беттен карагыла).

ФУРАНДЫН ТУУНДУЛАРЫ

Фурандын туундуларынын ичинен практикада эң маанилүүсү — фурфурил альдегиди. Ал ф у р ф у р о л деген ат менен белгилүү (фурфутолдун структурасы 268 -бетте келтирилген).

Фурфутол өнөр жайларда өсүмдүк продуктуларынан, составында пентозандары бар полисахариддерди кислоталардын жардамы менен гидролиздөөдөн алынат.

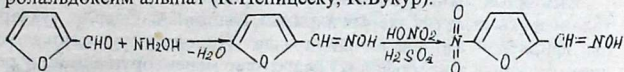
Фурфутол - кара буудайдын наны жыттанган, түссүз же бир аз саргыч түстөгү, 162°C да кайноочу, сууда начар эрүүчү суюктук.

Фурфутолго бензальдегиддин карбонил тобуна жана фурандын циклине мүнөздүү реакциялардын бардыгы тиешелүү. Маселен бензальдегид сыяктуу натрийдин гидросульфитин кошуп алат, α -фуранкарбон кислотасына кычкылданат, калыбына келтирүүдөн фурфурил спирттин, калийдин цианиди менен бензоинге окшош фуруинди, аммиак менен 3:2 катышында конденсация реакциясына кирип, гидробензамидге окшош фурфураммидди, анилин менен Шиффтин негизин, натрийдин ацетатынын катышуусунда уксус ангидриди менен каныкпаган фурилакрил кислотасын пайда кылат. Ал Канниццаронун реакциясына кирет.

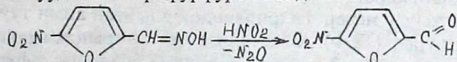
Фурандын цикли сыяктуу, фурфутол ванадийдин оксидинин (V) катышуусунда (катализатор) абадагы кычкылтек менен малеин ангидридине, ванадийдин туздарынын катышуусунда (катализа-

тор) калийдин хлоратынын суудагы эритмеси менен фумар кислотасына кычкылданат жана ар түрдүү электрофилдүү реагенттер менен 5-көмүртектин атомдорундагы суутектин атому орун алмашуу реакцияларына кирет ж.б.лар.

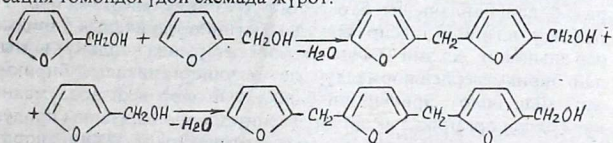
Фурфурол фурандын өзүн, анын көптөгөн туундуларын синтездөөдө жана нефтинин фракцияларын тазалоодо эриткич катарында колдонулат. Ал айрым бир дары-дармек заттарды жана чайырларды синтездөөдө баштапкы продукт болуп эсептелет. Маселен фурфуролдун гидроксидамин менен реакцияга киришинен оксим, аны нитрлөөчү аралашма менен нитрлөөдөн 5-нитрофурфуролальдоксим алынат (К.Неницеску, К.Букур):



Бул продуктуну гидролиздөөдөн же ага азоттуу кислотаны таасир кылуудан 5-нитрофурфурол пайда болот:



5-Нитрофурфуролдун семикарбазону нитрофуран деген ат менен күчтүү бактерицид катарында колдонулат. Фурфуролду жезхром катализаторунун жардамы менен 150°C да, басымдын астында гидролиздөөдөн алынган фурфурил спирти, кислотанын катышуусунда поликонденсация реакциясына кирип, коррозияга туруктуу болгон синтетикалык чайырларды пайда кылат. Поликонденсация төмөндөгүдөй схемада жүрөт:



ж.д.у.с.

болуп, реакция улана берет (99-100-беттеги резолдун алынышын карагыла). Бул полимер практикада желим (клей) катарында да колдонулат.

Фурфуролдон кийинки, фурандын практикада маанилүү туундуларынын бири — пиробылжыр же 2-фуранкарбон кислотасы. Ал биринчи жолу 1780-жылы былжыр кислотасын пиролиздөөдөн К.Шееле тарабынан синтезделинип алынган (264-бетти карагыла). Азыркы мезгилде ал препараттык метод менен калийдин перманганаты же андан оңойураак, катализатор

катарында жездин оксиди менен бир аз сандагы күмүштүн оксидинин катышуусунда, начар щелочтуу чөйрөдө абадагы кычкылтек менен фурфуролду кычкылдандыруудан алынат; аны фурфуролдон Канничаронун реакциясы менен да алууга болот (161-бетти карагыла).

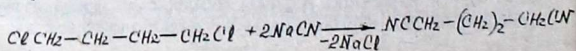
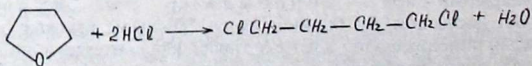
2-Фуранкарбон кислотасы — көп сандаган фурандын башка туундуларынан айырмаланып, абада түсүн өзгөртпөгөн, 133°C да балкып эрүүчү кристалл. Ал муздак сууда начар, ысык сууда жакшы эрийт.

Химиялык мүнөзү боюнча анын карбоксил тобу карбон кислоталарыныкы сыяктуу эле ангидридди, галогенангиддерди, туздарды, эфирлерди, амиддерди пайда кылат. Ядродогу суутектин атомдору ар түрдүү электрофилдүү реагенттер менен орун алмашуу реакцияларына (галогендөө, сульфирлөө, Фриделдин-Крафтстын реакциясы ж.б.лар) кирет.

Фуранды толугу менен гидрирлөөдөн алынган анын туундусу — тетрагидрофуран (ТГФ). Ал катализатор катарында металл түрүндөгү никелди же Ренейдин никелин колдонуп, фуранды гидрирлөөдө, же бутандиол-1,3тү дегидратациялоодон (I бөлүк, 166-бетти карагыла) алынат.

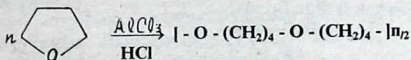
ТГФ — суу, эфир жана спирт менен бардык көлөмдө аралашуучу, 65-66°C да кайноочу, түссүз суюктук.

ТГФ практикада негизинен эриткич катарында колдонулат. Маселен диэтил эфирин эриткич катарында колдонуп, молекулада C-C кош байланышы бар галогендүү бирикмелерге металл түрүндөгү магнийди таасир кылуудан магнийорганикалык бирикмелер алынбайт. Ал эми ТГФды эриткич катарында колдонууда мындай бирикмелерден нормалдуу эле магнийорганикалык бирикмелер пайда болот. Эриткичтен башка, ТГФ өнөр жайларда маанилүү болгон органикалык заттарды синтездөөдө баштапкы продукт болуп эсептелет. Маселен жогорку температурада ТГФга хлордуу суутекти таасир кылуудан 1,4-дихлорбутан, анын NaCN менен реакцияга киришинен синтетикалык була найлонду алуудагы аралык продукт болгон адипин кислотасынын нитрили алынат. Бул процесстин схемасы төмөндөгүдөй:



ТГФдын уксус ангидриди менен реакцияга киришинен бутандиол-1,4түн диацетаты, аны гидролиздөөдөн бутандиол-1,4 пайда болот. Бутандиол-1,4төн синтетикалык каучуктарды алуудагы аралык продукт болгон бутадиен-1,3 алынат.

Хлордуу суутек менен активделген хлордуу алюминийдин же хлордуу темирдин катышуусунда ТГФ майлоочу май катарында колдонулуучу полимерге айланат (Х.Меервейн):

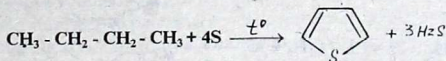


Башка майлар катарындагы жөнөкөй эфирлер сыяктуу эле, ТГФ төмөнкү температурада абадагы кычкылтек менен кычкылданып, оной жаралуучу пероксидди пайда кылат.

2. ТИОФЕН

Тиофен таш көмүрдү кургак буулантып айдоодон алынган техникалык бензол менен дайыма бирге кезигет. Мындай бензолдун составында 0,5% ке чейин тиофен болот, б.а. чийки бензолдун составындагы бензолдон ректификациялоо менен тиофенди бөлүп алуу мүмкүн эмес, анткени ал экөөнүн кайноо температуралары өтө жакын (бензолдуку 80,4°C, тиофендики 84,1°C). Тиофендин гомологдору болгон метилтиофендер таш көмүрдүн чайырынан бөлүнүп алынган толуол менен бирге кездешет.

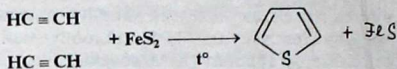
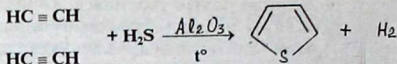
Тиофен өнөр жайларда ~700°C га чейин ысытылган түтүк аркылуу күкүрттүн буусу менен бутандын аралашмасын өткөрүүдөн алынат:



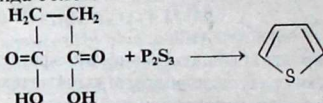
Ушул эле жол менен түз сызыктуу бутилендер менен бутадиенден тиофенди, н-пентандан α-метилтиофенди, изопентандан β-метилтиофенди синтездеп алууга болот.

Булардан башка тиофенди жана анын айрым бир гомологдору менен туундуларын төмөндөгүдөй жолдор менен синтездөөгө болот:

а) Ацетилендин 400-450°C да (катализатор катарында алюминийдин оксидинин катышуусунда) күкүрттүү суутек менен реакцияга киришинен (А.Е.Чичибабин) же 300°C га чейин ысытылган пирит аркылуу ацетиленди өткөрүүдөн тиофен алынат:

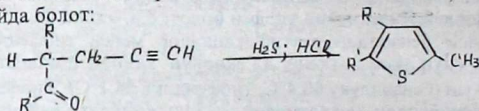


б) Акак кислотасына үч күкүрттүү фосфорду (P_2S_3) кошуп ысытууда тиофен пайда болот:



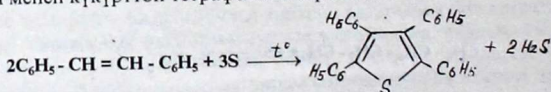
Бул процессте P_2S_3 калыбына келтирип тичтин милдетин да аткарат. Эгерде акак кислотасынын ордуна метилакак кислотасы колдонулса, реакциянын натыйжасында метилтиофен алынат.

в) Спирттин эритмесиндеги күкүрттүү көмүртек менен хлордуу суутекти алкин-1-он-5терге таасир кылуудан тиофендин гомологдору пайда болот:



Бул процессте продуктунун чыгышы 70%ке чейин жетет.

г) Айрым бир этилен катарындагы углеводороддорго күкүрттүү кошуп ысытуудан тиофендин туундулары алынат. Маселен стильбен менен күкүрттөн тетрафенилтиофен пайда болот:



Практикада тиофендин гомологдору менен көпчүлүк туундулары тиофендин өзүнөн синтезделинет, анткени ал реакцияга бир кыйла жөндөмдүү жана фуран менен пирролго салыштырганда туруктуу бирикме.

Тиофен — органикалык эриткичтерде жакшы эрип, сууда эрибеген, бензолдун жыты жыттанган түссүз суюктук.

Концентрацияланган күкүрт кислотасындагы изотин менен тиофенди аралаштыруудан аны түсү көккө өзгөрөт (индофенин реакциясы).

Тиофендин радикалы C_4H_3 — т е н и л деп аталат.

Тиофен химиялык касиети боюнча фуран менен пирролго салыштырганда бензолго көбүрөөк окшош, бирок андан активдүү. Тиофендин бензолго окшоштугу — циклдеги кычкылтек менен азоттун атомдоруна (фуран менен пирролдун молекуласындагы) салыштырганда, күкүрттүн атомунун радиусу чоң болгондуктан ал азыраак чыңалуу менен валенттүүлүк бурчту пайда кылышы жана тионий күкүртү оксоний кычкылтегинен көбүрөөк туруктуу болуп, күкүрттүн атомундагы р-электронду шакекчеге оңой бериши менен түшүндүрүлөт.

Тиофен кошуп алуу реакцияларына бензол сыяктуу кирет. Ал фурандан айырмаланып, диенофилдерди кошуп албайт.

Тиофен пероксиддер менен кычкылданбайт жана циклдеги күкүрттүн атому бардык эле кычкылдандыргычтар менен эч качан сульфоксидди жана сульфону пайда кылбайт. Бирок, тиофендин сульфону белгилүү, ал тиофенден эмес, башка кыйыр жолдор менен алынат.

Тиофендин эң негизги реакциялары болуп, электрофилдик орун алмашуу реакциялары эсептелет.

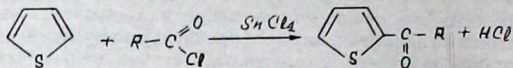
Тиофенге моногетероатомдуу беш мүчөлүү гетероциклдүү бирикмелердин жалпы химиялык касиеттеринен башка төмөндөгүдөй реакциялар тиешелүү.

а) Тиофен, жогоруда алыныштарда көрсөтүлгөндөй, жогорку температурага чыдамдуу болсо дагы, бензолго салыштырганда химиялык реагенттерге азыраак туруктуу болот. Маселен $80-100^{\circ}\text{C}$ да күчтүү минералдык кислоталарды (H_2SO_4 , H_3PO_4) жана синтетикалык алюмосиликаттарды тиофенге таасир кылганда, ал полимерлөө реакциясына кирип, тримерди жана пентамерди пайда кылат. Суюк тиофенге кошулган хлордуу алюминийдин бети тез эле чайыр менен жабылып, анын активдүүлүгү жоголот, натыйжада тиофенге Фриделдин-Крафтстын реакцияларын жүргүзүүдө хлордуу алюминий катализатордун милдетин аткара албай калат. Ушул себептен бензолго Фриделдин-Крафтстын реакцияларын жүргүзүүдө бензолдун составында тиофен болбош керек.

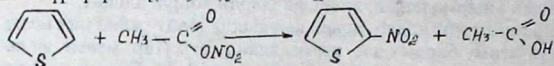
Бирок, Льюистин начар кислоталарын (маселен SnCl_4BF_3 , ZnCl_2) катализатор катарында колдонуп, тиофенди олефиндер жана спирттер менен алкилдөөгө болот. Маселен тиофенге, катализатор катарында SnCl_4 тү же 80% түү H_2SO_4 колдонуп, олефиндерди же катализатор катарында ZnCl_2 колдонуп, спирттерди таасир кылууда α -алкилтиофендер алынат.

Төртхлордуу калайдын (Г.Л.Стадников, Я.Л.Гольдфарб) же үч фтордуу бордун жардамы менен тиофен кислоталардын хлорангидриддери менен ацилдөө реакциясына кирип, тиофендин кетон-

дорун (алкилтиенил кетондорду) пайда кылат:

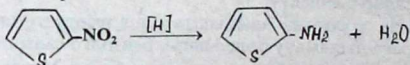


б) Фуран менен пирролго салыштырганда тиофен туруктуу болсо дагы, тиофенге концентрацияланган азот кислотасын таасир кылганда ал кычкылдануу реакциясына кирип, анын цикли үзүлөт. Ошондуктан тиофенди нитрлөө реакциясы ацетилнитрат менен жүргүзүлөт $[(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} + \text{HONO}_2]$:



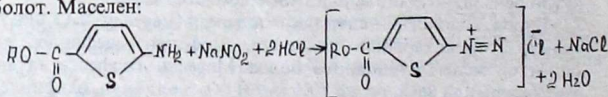
Ацетилнитратты узак убакытка чейин тиофенге таасир кылганда 90-95% 2,5-динитротиофен менен 5-10% 2,4-динитротиофендин аралашмасы алынат.

2-Нитротиофен нитробензолдун жыты жыттанган, 46,5°C да балкып эрүүчү кристалл. Анын химиялык касиеттери нитробензолдукуна окшош. Маселен 2-нитротиофенди калыбына келтирүүдөн 2-аминтиофен алынат:

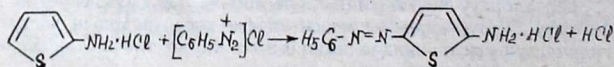


Аминтиофендерди абада ысытууда чайырларды пайда кылат, ошондуктан аларды инерттүү газдардын чөйрөсүндө буулантып айдоо керек.

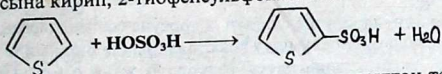
Аминтиофендер ароматикалык аминдер сыяктуу эле негиздүүлүк касиетке ээ, бирок алар диазотирлөө реакциясына кирбейт. Эгерде аминтиофендердин (маселен 2-аминтиофендин) молекуласында электрондук булуттарды өзүн көздөй тарткан атомдордун топтору болсо (айрыкча 5-көмүртектин атомунда), аларды кадимки эле биринчилик ароматикалык аминдер сыяктуу диазотирлөөгө болот. Маселен:



Аминтиофендер ароматикалык аминдер сыяктуу диазоний туздары менен азоикалыштыруу реакциясына кирет:



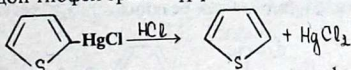
в) Бензолдон айырмаланып, тиофен төмөнкү температурада эле концентрацияланган күкүрт кислотасы менен сульфирлөө реакциясына кирип, 2-тиофенсульфо кислотасын пайда кылат:



Бензол күкүрт кислотасы менен жогорулатылган температурада гана сульфирлөө реакциясына киргендиктен, бул реакция таш көмүрдүн чайырынан алынган бензолду тиофенден тазалоо үчүн колдонулат.

г) Фуран сыяктуу тиофен дагы меркурирлөө реакциясына кирип, сымапорганикалык бирикмелерди пайда кылат. Реакция төмөнкү температурада, сымаптын ацетаты же уксус кислотасынын натрий тузунун катышуусунда хлордуу сымап (II) менен жүрөт. Реакциянын шартына жараша моно- жана полимеркурирленген тиофендин туундулары пайда болот (реакциялары 271 -беттеги фурандын реакцияларына окшош).

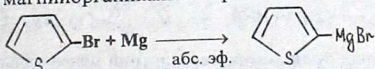
Тиофендин сымапорганикалык бирикмесин туз кислотасы менен иштетүүдөн тиофен эркин түрүндө бөлүнүп чыгат:



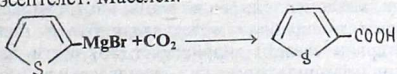
Демек, бул реакция дагы, жогорудагы сульфирлөө реакциясы сыяктуу эле бензолду тиофенден тазалоо үчүн колдонулат.

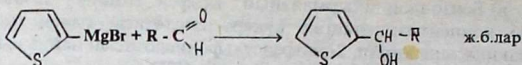
д) Тиофен хлор менен катализаторсуз, төмөнкү температурада электрофилдик орун алмашуу реакциясына кирип, моно- жана полихлортиофендин аралашмасын пайда кылса, бром менен иод тандалмалуу орун алмашуу реакциясына кирип, 2-бром, 2,5-дибром- жана 2-иодтиофендерди гана пайда кылат.

Бромтиофенге металл түрүндөгү магнийди таасир кылганда тиофендин магнийорганикалык бирикмеси алынат. Маселен:

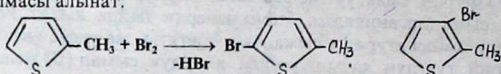


Тиофендин магнийорганикалык бирикмелери башка галоген-органикалык бирикмелерден алынган магнийорганикалык бирик-мелер сыяктуу эле эң активдүү бирикмелер болгондуктан, ал тио-фендин көптөгөн башка туундуларын алуудагы баштапкы про-дукт болуп эсептелет. Маселен:

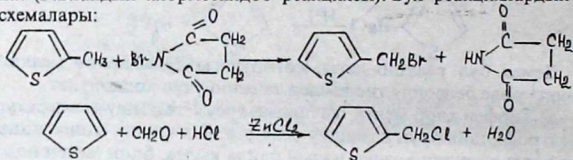




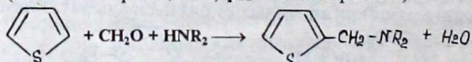
Тиофендин ядросу бензолдун ядросуна с-алыштырганда га-логендер менен орун алмашуу реакцияларында бир кыйла актив-дүү болот. Анын активдүүлүгү толуолдун жана α -метилтиофен-дин бром менен реакцияга киришинен далилденет. Күн нурунун таасири менен бром толуол жана α -метилтиофен менен реак-цияга кирип, толуолдон бромдуу бензил алынса, α -метилтио-фенден 5-бром-2-метилтиофен менен 3-бром-2-метилтиофендин аралашмасы алынат:



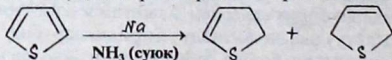
Ал эми 2-бромметилтиофен α -метилтиофенге бромсукцини-мидди таасир кылуудан алынса, 2-хлорметилтиофен катализатор катарында SnCl_4 тү же ZnCl_2 ни колдонуп, тиофенге формальде-гид (формалин) менен хлордуу суутекти таасир кылуудан алы-нат (Г.Бландын хлорметилдөө реакциясы). Бул реакциялардын схемалары:



е) Тиофен формальдегид жана экинчилик аминдер менен кон-денсация реакциясына оной кирип, үчүнчүлүк аминдерди пайда кылат (Маннихтин реакциясы, 169-бетти карагыла):

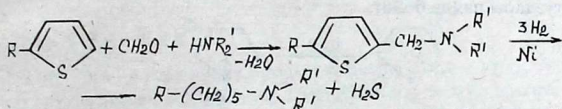
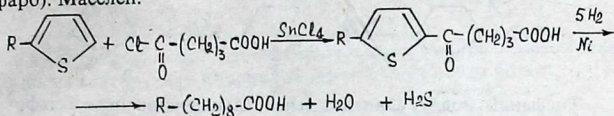


ж) Тиофенди суюк аммиактагы натрий менен калыбына келти-рүүдөн 2,3- жана 2,5-дигидротиофендин аралашмасы алынат (А.Берч):

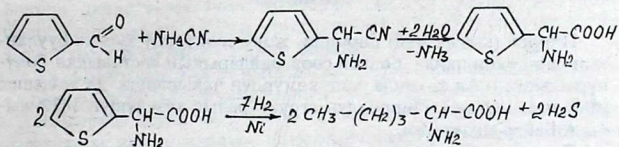


Металл түрүндөгү никелди же Ренийдин никелин катализатор катарында колдонуп, тиофенди жаңа анын гомологдору менен туундуларын гидрирлөөдө, молекуладан күкүрт бөлүнүп чыгып, көмүртектердин скелети гидрирленет (267-бетти карагыла). Бул процесстин негизинде тиофендин туундуларынан молекулада ар

түрдүү сандагы көмүртектин атомдору бар майлар катарындагы карбон кислоталары, аминдер ж.б. бирикмелер алынат (Я.Л. Гольфарб). Маселен:



Ушул сыяктуу эле жогорку метод менен Н.Д.Зелинский жана А.Штреккер боюнча алынган (I бөлүк, 321-322-беттерди карагыла) α -тиенилаланинди калыбына келтирүүдөн майлар катарындагы амин кислотасы пайда болот:



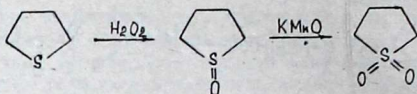
Демек, бул процесстердин жардамы менен тиофендин капталдарындагы радикалдардын түзүлүштөрүн өзгөртүүдөн, молекулада ар башка сандагы көмүртектин атомдору бар майлар катарындагы углеводороддордун айрым бир туундулары синтезделинип алынат.

Көмүрдөгү палладийдин же 200°C да, 200 атм. басымдын астында күкүрттүү молибдендин катышуусунда тиофенди гидрилөөдөн тетрангидро тиофен же тиофан алынат (267-бетти карагыла).

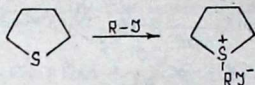
Тиофан — өтө начар жыттуу, 119°C да кайноочу суюктук. Ал жана анын көп сандаган гомологдору алифатикалык тиоэфирлер жана тиоспирттер менен бирге күкүрттүү нефтилердин составынан бөлүнүп алынган.

Тиофенден айырмаланып, тиофандын молекуласындагы күкүрттүн атомундагы бош кош электрондор шакекчедеги ароматикалык секстет электрондорду пайда кылууга катышпайт (тиофандын молекуласындагы С-С байланыштардын ортосунда π -электрондор да жок). Ошондуктан тиофандын касиеттери кадимки эле

тиоэфирлердин касиеттерине окшош болуп, аны кычкылдандыруудан тиофандын сульфоксиди жана сульфону алынат:



Тиофанды иоддуу алкилдер менен алкилдөөдөн анын сульфоний туздары пайда болот:



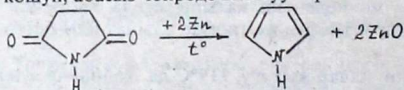
Тиофандын шакекчеси жаратылыштагы негиздүү продуктулардын бири болгон биотиндердин (Н витамини) составында кездешет.

3. ПИРРОЛ

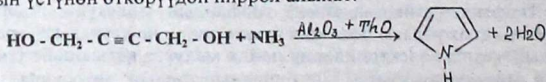
Пиррол (кызыл май) биринчи жолу сөөктөрдү кургак буулантып айдоодон пайда болгон сөөк майларынын составынан бөлүнүп алынган. Ал аз санда таш көмүрдүн чайырында да кездешет (Ф.Рунге, 1834-ж.). Пирролдун структуралык түзүлүшүн 1870-жылы А.Байер аныктаган.

Пирролду жана анын гомологдорун бир гетероатомдуу беш мүчөлүү гетероциклдүү бирикмелерди алуудагы жалпы методдордон башка (262 - 265 беттер) төмөндөгүдөй синтетикалык жолдор менен алууга болот:

а) Сукцинимидди калыбына келтирүүдөн пиррол алынат. Сукцинимидди пирролго чейин калыбына келтирүү үчүн ага цинктин чаңын кошуп, абасыз чөйрөдө ысытуу керек:

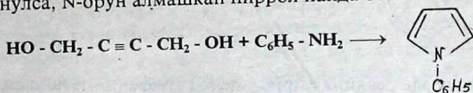


б) Бутиндиол – 1,4-түн буусу менен аммиакты 300°C да алюминийдин оксиди (95%) менен торийдин оксидинин (5%) аралашмасынын үстүнөн өткөрүүдөн пиррол алынат:

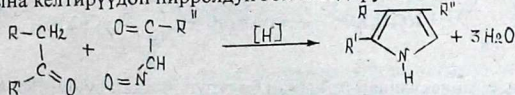


Эгерде бул процессте аммиактын ордуна биринчилик аминдер

колдонулса, N-орун алмашкан пиррол пайда болот:



в) Кетондор менен изонитрозокетондордун аралашмасын калыбына келтирүүдөн пирролдун гомологдору пайда болот:



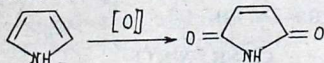
Пиррол — спирт менен бардык көлөмдө аралашуучу, сууда начар эрүүчү (6%ке чейин), хлороформдун жыты жыттанган, 130°C да кайноочу түссүз суюктук. Узак убакытка чейин сактоодо анын өңү күнүрттөнөт (ачык идиштин ичинде тезирээк).

Пиррол уюлдуу бирикме. Анын диполдук моментинин чоңдугу ченөө шартына көз каранды, маселен, 25°C да уюлсуз эриткичтер болгон циклогексан менен бензолдо 1,80 Dга, уюлдуу эриткичтер болгон диоксанда 2,1 Dга, триэтиламинде 3,0 Dга барабар болсо, таза суюк пирролдуку 1,55 Dга барабар.

Туз кислотасы менен нымдалган кызыл карагайдын чычаласына пирролду тамчылатканда, анын түсү кызылга өзгөрөт.

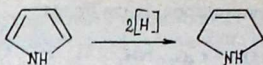
Жогоруда каралгандай (260-262-беттер), пирролдун химиялык касиеттери ароматикалык углеводороддордун жана кээ бир реагенттер менен 1,3-диендердин касиеттерине окшош. Анын молекуласындагы азоттун атомунда негиздүүлүк касиет практика жүзүндө жок болуп, имин тобу начар кислоталык (фенолдон да начарыраак) касиетке ээ ($\kappa=5,4 \cdot 10^{-15}$). Пирролдун ароматтуулук касиеттери тиофендикинен бир кыйла төмөн.

Пиррол фуран сыяктуу оной кычкылданат. Пирролду кычкылдандыруу нейтралдуу же начар щелочтук чөйрөдө жүргүзүлөт. Маселен аны перманганаттын щелочтогу эритмесинде кычкылдандыруудан малеин кислотасынын имиди алынат:

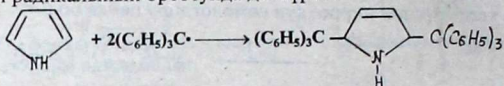


Жумшак шартта, щелочтун чөйрөсүндө алкилпирролдорду кычкылдандыруудан пирролкарбон кислоталары пайда болот.

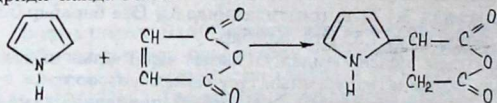
Пирролду молекуладан жаңыдан бөлүнүп чыккан суутектин атому менен калыбына келтирүүдөн (Zn+CH₃COOH) 2,5-дигидропиррол (пирролин) алынат:



Ушул сыяктуу эле реакция пиррол менен трифенилметандын эркин радикалынын ортосунда да жүрөт:

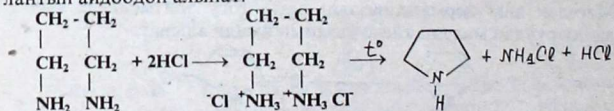


Демек, молекулдан жаңыдан бөлүнүп чыккан суутектин атому жана трифенилметандын эркин радикалы менен пиррол реакцияга киргенде, ал 1,3-диендин милдетин аткарат. Бирок, пиррол фурандан айырмаланып, башка диенофилдер менен диен синтезине кирбейт. Маселен практикада 1,3-диендер үчүн эң жакшы диенофил катарында колдонулуучу малеин ангидриди менен пирролдун ортосунда реакция башкача жүрүп, 2-пиррилакк кислотасынын ангидриди пайда болот:



Пирролду же пирролинди катализатордун (Ni) катышуусунда суутектин молекуласы менен гидрилөөдө же пирролду катаал шартта, маселен кайнаган спирттеги натрий же түтөгөн иоддуу суутек кислотасы менен калыбына келтирүүдөн тетрагидро-пиррол (пирролидин) алынат.

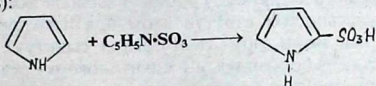
Пирролидин түздөн-түз 1,4-диамин (тетраметилендиамин) менен туз кислотасынан пайда болгон аммоний тузун кургак буулантып айдоодон алынат:



Пирролидин — абада түтөөчү, аммиактын жыты жыттанган кескин жыттуу, негиздүүлүк касиетке ээ болгон, суу менен бардык көлөмдө аралашуучу түссүз суюктук; анын кайноо температурасы 88°C.

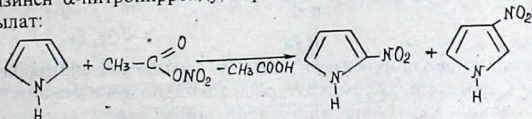
Пирролидиндин химиялык мүнөзү — майлар катарындагы экинчилик аминдердикине окшош.

Пиррол ацидофобдук касиетке ээ болгондуктан аны бензол сыяктуу түздөн-түз нитрлөөгө жана сульфирлөөгө болбойт. Бирок, пиррол пиридинсульфотриоксиди менен 100°C да сульфирлөө реакциясына кирип, пирролдун α -сульфоикслотасын пайда кылат (А.Терентьев):

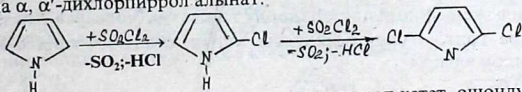


Эгерде пирролдун α - жана α' -көмүртек атомдорунда суутектин атомуна башка атомдор же атомдордун топтору болсо, жогорку метод менен сульфирлөөдө пирролдун β -сульфоикслотасы пайда болот.

Пиррол ацетилнитрат менен нитрлөө реакциясына кирип, негизинен α -нитропирролду, бир аз санда β -нитропирролду пайда кылат:

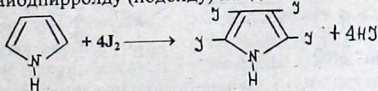


Галогендер пиррол менен реакцияга өтө активдүү киргендиктен чайырлар пайда болот, ошондуктан реакцияны суултулган эритмеде жүргүзүү зарыл. Мындай шартта пирролдун хлор менен реакцияга киришинен тетрахлорпиррол, эфирдин эритмесиндеги пирролго хлордуу сульфурилди таасир кылуудан α -хлорпиррол жана α' -дихлорпиррол алынат:



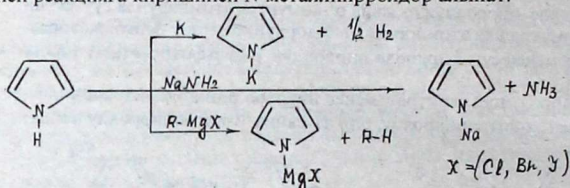
Бул бирикмелер туруксуз келип, тез эле ажырап кетет, ошондуктан мындай продуктулар органикалык синтездерде практика жүзүндө колдонулбайт.

Пиррол щелочтордун катышуусунда иод менен реакцияга кирип, тетраиодпирролду (иодолду) пайда кылат:

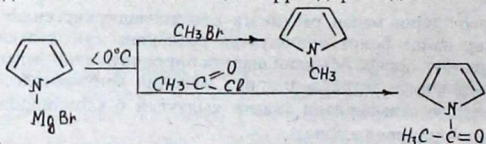


Иодол — жытсыз, $\sim 140^{\circ}\text{C}$ да ажырап кетүүчү сары түстөгү кристалл. Ал практикада иодоформдун ордуна антисептик зат катарында колдонулат.

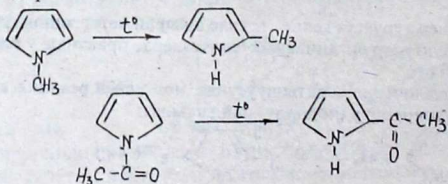
Пирролдун ароматтуулук мүнөзүн аныайрым бир химиялык касиеттеринен фенолдун касиеттерине окшоштугунан көрүүгө болот. Алардын бири - пирролдун жегич металлдар (Na, K) же ал металлдардын амиддери, же Гриньярдын реактивдери менен реакцияга кирип, N-металлпирролду пайда кылышы эсептелет. Пирролдун молекуласындагы азоттун атомунда негиздүүлүк касиет такыр жок, ал эми имин тобу ($>N-H$) фенол сыяктуу эң начар кислоталык касиетке ээ болгондуктан, анын жогорку реагенттер менен реакцияга киришинен N-металлпирролдор алынат:



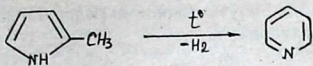
N-Металлпирролдорду (негизинен N-магнийгалогенпирролдорду) 0°C дан төмөнкү температурада алкилдөөдөн жана ацилдөөдөн N-алкил- жана N-ацилпирролдор пайда болот:



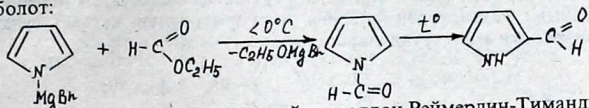
N-Алкил- жана N-ацилпирролдорду ысытууда молекуланын ичинде кайра топтоштуруу реакциясы жүрүп, α -алкил- жана α -ацилпирролдор алынат:



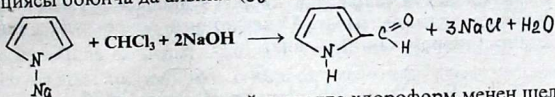
α -Метилпирролду ысытылган металл түтүкчөсүнөн өткөрүүдө дегидрирлөө реакциясы жүрүп, анын цикли кеңейип, алты мүчөлүү гетероциклдүү бирикме болгон пиридин пайда болот:



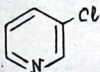
Пирролду ацилдөө реакциясында кислотанын хлорангидридинин ордуна кумурска кислотасынын татаал эфирын колдонсо да болот:



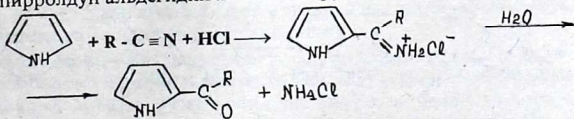
α -Пирролальдегид N-натрийпирролдон Реймердин-Тимандын реакциясы боюнча да алынат (98 -бетти карагыла):



Бирок, бул реакцияда N-натрийпирролго хлороформ менен щелочтордун спирттеги эритмесин таасир кылуудан α -пирролальдегид менен катар көп санда β -хлорпиридин да пайда болот, б.а. анын цикли кеңейет:



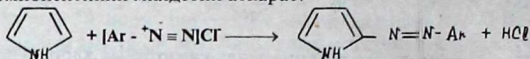
Пиррол кислоталар менен полимерлөө реакциясына кирээри белгилүү, бирок Гештин реакциясы боюнча (пирролго хлордуу суутектин катышуусунда синил кислотасын же органикалык нитрилдерди таасир кылуу, 159 -бетти карагыла), ал анча көп эмес санда пирролдун альдегидин же кетондорун пайда кылат:



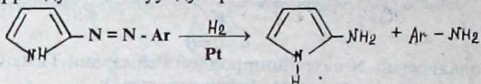
Пирролдун жана анын гомологдорунун альдегиддерине башка альдегиддердин карбонил тобунун көпчүлүк химиялык касиеттери мүнөздүү болуп, маселен оксимдерди пайда кылат жана малон кислотасы менен конденсацияланат; пирролдун оксотопторун калыбына келтирүүдөн (маселен Кижнердин-Вольфтон методу менен) анын гомологдору алынат.

Пиррол азотойкалыштыруу реакциясына кирет. Бул процессте

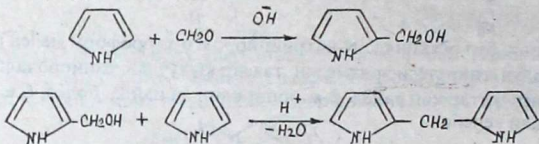
пиррол фенол сыяктуу эле пайда болуучу азобирикмелердин экинчи компонентинин милдетин аткарат:



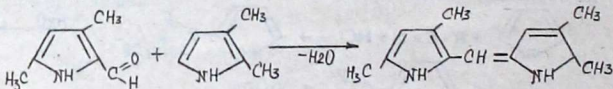
Пайда болгон арилазобирикмени суутектин молекуласы менен калыбына келтирүүдөн (платина катализаторунун катышуусунда) пирролдун амин туундулары алынат:



Щелочтордун чөйрөсүндө пиррол формальдегид менен оксиметилпирролду пайда кылат. Ал кислотанын чөйрөсүндө дипиррилметанга (пиррометанга) айланат:



Пиррометандар — түссүз кристаллдар. Пиррометанды хлордуу темир (III) же бихромат менен кычкылдандыруудан молекуладан суутектин эки атому бөлүнүп чыгып, дипиррилметен пайда болот. Ушул сыяктуу бирикмелер пирролдун альдегиддери менен пирролдун гомологдорунан кислотанын чөйрөсүндө конденсацияланышынан да алынат:

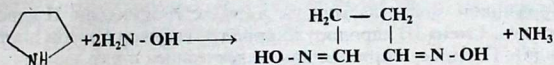


Пиррометендер сары же кызгылт-сары түстөгү заттар. Алар порфириндерди синтездөөдөгү аралык продуктулар болуп эсептелет.

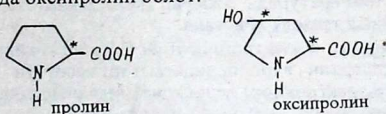
Демек, пирролдун жогорудагы N-метилпирролдорду пайда кылуу, Реймердин-Тимандын, Гештин, азоайкалыштыруу жана формальдегид менен конденсация реакцияларына кириши, анын (пирролдун) ароматтуулук мүнөзү фенолго өтө окшош экендигин далилдейт. α -Көмүртектин атомундагы суутек орун алмашпаган

пирролдун гомологдору пирролдун өзүнө салыштырганда фенолдун касиеттерине окшош реакцияларга алда канча оңой кирет.

Щелочтордун чөйрөсүндө гидроксидаминди пирролго жана анын гомологдоруна таасир кылуудан, алардын циклдери үзүлүп, 1,4-дикарбонилдердин диоксимдери пайда болот. Маселен пирролдун өзүнөн сукциндиальдоксим алынат:



Пирролду толугу менен гидрирлөөдөн пайда болгон пирролидин (2,8-бетти карагыла) ядросу никотиндин, башка алкалоиддердин жана белок заттарын пайда кылуучу амин кислоталарынын составында кездешет. Маселен казеиндин составында пролин деп аталган пирролидин α -карбон кислотасы болсо, желатинанын составында оксипролин болот:

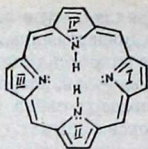


Пирролдун ядросу жана анын калыбына келишинен пайда болгон продуктулар хлорофилл менен гемоглобин сыяктуу жаратылыштагы эң негиздүү заттардын молекулаларынын составында кездешет.

Хлорофилл — өсүмдүктөргө жашыл түс берип, фотосинтез процессин ишке ашырат, б.а. жарыктын энергиясын сиңирип алып, көмүртектин кош оксидин органикалык затка айландырат. Хлорофиллдин составында магний болот.

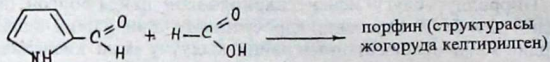
Гемоглобин — канга кызыл түс берип, адамдын жана айбанаттардын өпкөсүндөгү кычкылтекти кандын агымы менен бардык организмге таратат. Гемоглобин эки бөлүктөн: белок заттарына тиешелүү глобинден жана бөлүгү жок составында темирдин иону бар гемден турат.

Хлорофилл менен гемдин молекулаларынын негизи — беш мүчөлүү азоту бар (б.а. пиррол жана анын туундуларынан турган), α -көмүртектин атому $=\text{CH}$ -топтору менен байланышкан төрт гетероциклден пайда болгон 16 мүчөлүү шакекче. Мындай бирикме **п о р ф и н** деп аталат. Порфиндин түзүлүшү төмөндөгүдөй:



Порфиндин молекуласындагы төрт гетероциклдин II ядросу пирролдун, I жана III ядролору пирролдун изомери болгон пирро-лениндин, IV ядросу пирролиндин шакекчесинен турат.

Порфинди биринчи жолу Г.Фишер пиррол- α -альдегид менен кумурска кислотасынан синтездеп алган:



Порфин — жогорку температурада балкып эрүүчү (360°C дан жогорку температурада ажырап кетет), кислоталарга туруктуу, кочкул кызыл түстөгү кристалл.

Порфиндин π -электрондорунун (11 кош байланыштагы жана гетероциклдердин ядролорундагы төрт азоттун аромдорундагы бош кош p -электрондор) делокализацияланышынан анын молеку-ласы симметриялуу (жогоруда парафиндин формуласындагы кош байланыштар каалагандай эле жазылып калган) структурага ээ болгондуктан ал ароматикалык системага тиешелүү ($22+8=30$). Натыйжада порфиндин молекуласы Хюккелдин эрежесин толук канагаттандырат $4n+2$ ($4\cdot 7+2=30$). Чындыгында эле порфин өтө туруктуу ароматикалык бирикмеге тиешелүү болуп, ал нитрлөө, сульфирлөө, ацилдөө сыяктуу электрофилдик орун алмашуу реак-цияларына кирет.

Порфиндин молекуласындагы төрт гетероциклдин ядролору-нун көмүртек атомдорундагы суутектин атомдору ар түрдүү атом-дордун топтору (маселен $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{CH}=\text{CH}_2$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ж.б.) менен орун алмашуудан пайда болгон бирикмелер п о р ф и р и н д е р деп аталат.

Пирролдун туундуларына витамин B_{12} да тиешелүү. Анын негизги структурасы жарым-жартылай гидрирленген төрт пирролдун цикли бар татаал түзүлүштөгү макроциклден турат.

Витамин B_{12} (цианкобаламин) — кочкул кызыл түстөгү, сууда эрүүчү кристалл. Анын түзүлүшүн Д.Кроуфт-Ходжкин ачыктаган (1948-1956-ж.); толук синтези 1960-1971-жылдарда Р.Вудворддун жана А.Эшенмозердин жетекчиликтери менен ишке ашырылган.

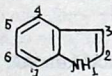
Бул XX кылымдагы органикалык синтездин эң чоң жетишкендиктин бири болуп эсептелет.

Өнөр жайларда витамин В₁₂ бактериялардын жардамы менен алынат (биосинтез). Ал аз кандуулукту, нерв системаларын, боорду дарылоодо дары-дармек зат катары колдонулат.

Беш мүчөлүү бир гетероатому бар конденсацияланган гетероциклдүү бирикмелерге индол менен карбозол тиешелүү. Алар пирролдун бензологдору болуп эсептелет.

4. ИНДОЛ

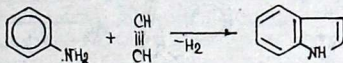
Индол же бензопиррол — түзүлүшү боюнча бир молекула бензол менен бир молекула пирролдун эки көмүртектин атомдору менен жалпыланышынан пайда болгон конденсацияланган бирикме (C₈H₇N):



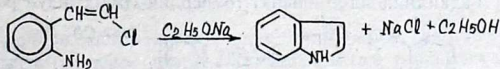
Индолдун молекуласында пирролдун ядросундагы экинчи көмүртектин атому α-, үчүнчүсү β-көмүртектин атомдору деп аталат.

Индол таш көмүрдүн чайырынын составында кездешет жана андан бөлүнүп алынат. Ал синтетикалык жолдор менен да алынат. Аларга төмөндөгүлөр тиешелүү:

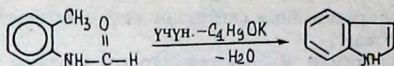
а) Анилиндин буусу менен ацетиленди ысытылган металл түтүкчөсү аркылуу өткөрүүдөн индол алынат (А.Е. Чичибабин):



б) Натрийдин алкоголятын о-амин -β-хлорстиролго таасир кылуудан, молекуланын ичинде циклдешүү жүрүп, индол пайда болот:

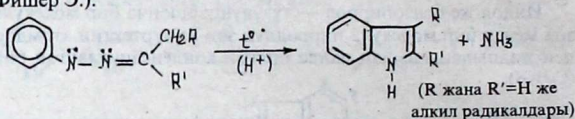


в) Индол формил-о-толуидиндин молекуласынын ичинде конденсацияланышынан да алынат:



Жогорку эки синтез (б жана в) индолдун структурасынын тууралыгын далилдейт.

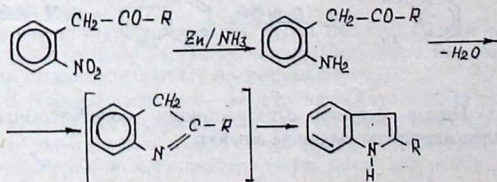
г) Индолдун гомологдору алифатикалык альдегиддердин же кетондордун фенолгидразондорун хлордуу цинктин же минералдык кислоталардын (H_2SO_4 , HCl , H_3PO_4 ж.б.лар), же үч фтордуу бордун, же жездин хлоридинин (I) катышуусунда ысытуудан алынат (Фишер Э.):



Бул процессте, Р.Робинсон көрсөткөндөй, кислоталардын катышуусунда молекуланын ичинде изомерлөө реакциясы жүрүп, андан ары ал пирролдун шакекчесине циклденет:



д) о-Нитробензилкетондорду калыбына келтирүүдөн пайда болгон аминкетондордун молекуланын ичинде конденсацияланышынан 2-алкилиндолдор алынат (Байердин-Джаксондун реакциясы):



Индол жана анын гомологу болгон β-метилиндол (скатол) бек-лок заттарынын чиршинен пайда болот.

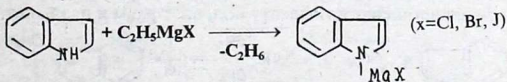
ФИЗИКАЛЫК КАСИЕТТЕРИ. Индол — кадимки шартта 52,5°C да балкып эрип, 254-255°C да кайноочу жалбырак сыяктуу түссүз кристалл; индолдун жана анын гомологдорунун жыты өтө начар болот, бирок бир аз санда индолду гүлдөрдүн эссенциясына кошууда алардын жытын жакшыртат жана күчөтөт. Индол — жыпар жыттуу зат болгон жасмин майынын составдык бөлүгү. Демек, таза индол парфюмерия өнөр жайларында колдонулат.

ХИМИЯЛЫК КАСИЕТТЕРИ. Индолдун молекуласы жалпак болуп, анын конъюгирлешкен 10π-электрондору бар (көмүртектендин атомдорундагы 8, азоттун атомундагы 2 электрондор), натыйжада ал гетероциклдүү ароматикалык бирикмелерге тиешелүү (Хюккелдин эрежесине баш ийет).

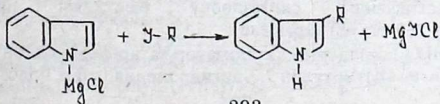
Индолдун молекуласындагы пирролдун шакекчеси бензолдун шакекчесинен бир кыйла активдүү болуп, анын химиялык мүнөзү пирролдукуна окшош келет. Маселен ал пиррол сыяктуу начар негиздүүлүк жана ошол эле учурда фенолдук касиеттерге ээ. Ал абада акырындык менен күндүрттөнүп, кислотанын чөйрөсүндө чайырларды пайда кылат. Туз кислотасында нымдалган карагайдын чычаласына индолдун эритмесин тамчылатканда же индолдун буусун таасир кылууда анын түсүн кочкул кызыл түскө өзгөртөт.

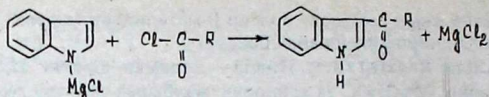
Индолго тиешелүү мүнөздүү реакциялар:

а) Индол пиррол сыяктуу щелочтуу металлдар, суюк аммиактын эритмесиндеги натрийдин же калийдин амиди, концентрацияланган жегич щелочтор жана магнийорганикалык бирикмелер менен реакцияга кирип, азоттун атомундагы суутектин атому металлдар менен орун алмашат. Кийинки жылдарда жогорку реагенттердин ичинен магнийорганикалык бирикмелер көбүрөөк колдонулууда:

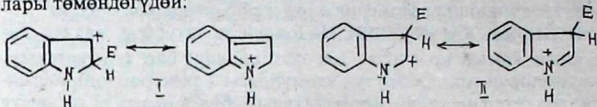


Индолдун металлорганикалык бирикмелери галогеналкилдер жана кислоталардын хлорангидриддери менен реакцияга кирип, β-алкилиндолдорду жана β-индолкетондорду пайда кылат:



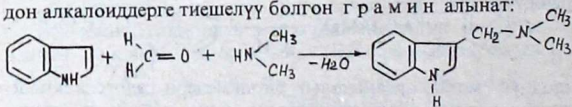


б) Индолдун молекуласындагы пирролдун шакекчеси электрофилдик орун алмашуу реакцияларына оной кирет. Электрофилдер индолдун молекуласынын α - жана β -көмүртек атомдоруна чабуул жасоодо пайда болгон σ -комплекстердин резонанстык структуралары төмөндөгүдөй:



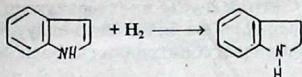
Бул резонанстык структуралардын I-синде бензолдун ядросундагы конъюгирлешүү байланыштары бузулган, ал эми (II) структурада ал өзгөрүүсүз калган, натыйжада мындай структура (II) тез пайда болуп, туруктуу келет. Демек, индолдун молекуласында электрофилдик орун алмашуу пирролдон айырмаланып, α -көмүртектин атомунда эмес, β -көмүртектин атомунда жүрөт. Эгерде индолдун β -көмүртек атому суутектен башка атом же атомдордун топтору менен байланышкан болсо, электрофилдер α -көмүртектин атомундагы суутектин атому менен орун алмашат.

Индолдун молекуласындагы электрофилдик орун алмашуу реакцияларына ыңгайлуу шартта галогендөөчү реагенттер менен галогендөө (маселен хлордуу сульфурил же диоксандибром менен), натрийдин этилатынын катышуусунда, эфирдин чөйрөсүндө этилнитрат менен нитрлөө, күкүрт ангидридинин (SO_3) пиридиндеги комплекси менен сульфирлөө, азойкалыштыруу жана ацилдөө реакциялары тиешелүү. Булардан башка индол Маннихтин реакциясына да кирет. Маннихтин реакциясынын жардамы менен индолдон алкалоиддерге тиешелүү болгон г р а м и н алынат:

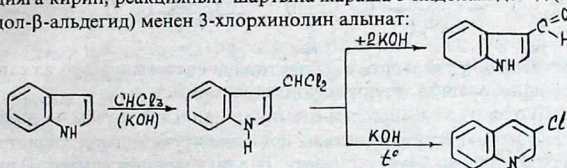


Грамин алмаштырылбас амин кислоталарына тиешелүү болгон триптофанды синтездөөчү баштапкы продукт (реакциясын 269-беттен карагыла).

в) Платина металлдарын катализатор катарында колдонуп, индолду калыбына келтирүүдөн 2,3-дигидроиндол пайда болот:



г) Щелочтордун катышуусунда индол хлороформ менен реакцияга кирип, реакциянын шартына жараша 3-индолальдегид (индол-β-альдегид) менен 3-хлорхиолин алынат:



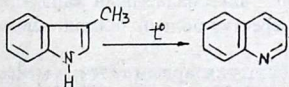
д) Индол жумшак шартта эле кычкылданып, боёк заты болгон индигого айланат (299-бетти карагыла).

Индолдун негизги гомологдоруна жана туундуларына метилиндолдор, индолилкарбон кислоталары, оксиндолдор жана боёк заты болгон индиго тиешелүү.

МЕТИЛИНДОЛДОР. α-Метилиндол (метилкетол) — кадимки шартта 60°C да балкып эрип, 272°C да кайноочу, индолдун жыты жыттанган кристалл. β-Метилиндол же скатол — кадимки шартта 95°C да балкып эрип, 266°C да кайноочу, өтө начар жыттуу кристалл. Ал индол сыяктуу эле белоктордун чиришинен пайда болот.

Метилиндолдор Э.Фишердин методу менен алифатикалык альдегиддердин же кетондордун фенилгидразондорун катализатордун катышуусунда ысытуудан алынат (292бетти карагыла).

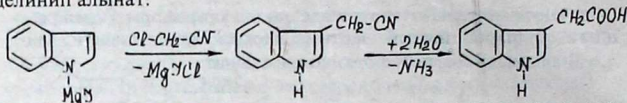
α-Метилпирролду ысытылган металл түтүкчөсү аркылуу өткөрүүдө пиридин пайда болгон сыяктуу эле (287-бетти карагыла) β-метилиндолдон хиолин пайда болот:



ИНДОЛИЛКАРБОН КИСЛОТАЛАРЫ. Индолилкарбон кислоталары Э.Фишердин методу боюнча альдегид кислоталары менен кетон кислоталарынын (маселен пирожүзүм же левулин кислоталарынын) фенилгидразондорун хлордуу цинктин катышуусунда ысытуудан синтетикалык жолдор менен алынат.

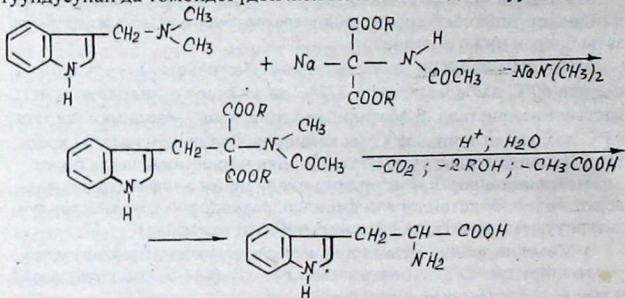
Индолилкарбон кислоталары катуу заттар. Алардын молекулаларында декарбоксилдөө реакциялары оңой жүрөт. Реакциянын натыйжасында индолдун туундулары пайда болот.

3-ИНДОЛИЛУКСУС КИСЛОТАСЫ же гетероауксин ($t^{\circ}\text{б.эр.}=164^{\circ}\text{C}$) белоктордун ажырашынан пайда болот. Ал иоддуу N-индолилмагнийден алынган 3-индолилацетонитрилди гидролиздөөдөн синтезделинип алынат:



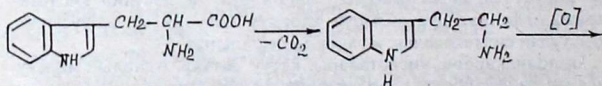
Бул кислота жаратылышта өсүмдүктөрдүн составында өтө аз санда кездешип, алардын өсүшүнө чоң жардам берет.

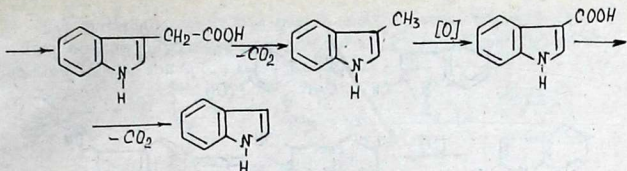
ТРИПТОФАН же β -индолил- α -аминпропион кислотасы — дээрлик бардык белоктордун составында кездешүүчү α -амин кислотасы. Натыйжада ал белок заттарын гидролиздөөдөн алынат. Аны грамин (Маннихтин реакциясы боюнча индолдон алынган алкалоид; реакциясы 294-бетте келтирилген) менен малон кислотасынын туундусунан да төмөндөгүдөй жол менен синтездеп алууга болот:



Триптофан — адам баласынын жана жаныбарлардын тамаканышына өтө керектүү болгон “алмаштырылбас” α -амин кислотасына тиешелүү.

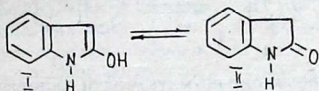
Чириткич бактериялардын таасири менен триптофандын молекуласында декарбоксилдөө реакциясы жүрүп, уулуу зат болгон триптомин, андан ары скатол жана индол алынат. Процессин схемасы:



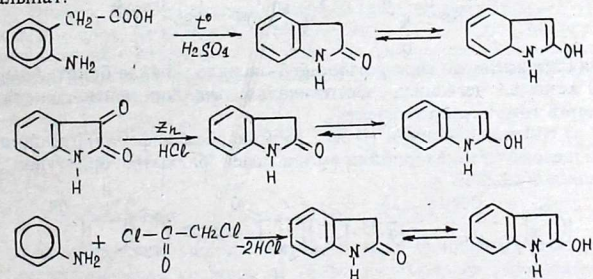


Демек, жогорудагы (293- бет) скатол менен индол белок заттардын чиришинен пайда болот деген сүйлөмдү белоктордун гидролизденишинен алынган триптофандан пайда болот деп түшүнүү керек.

ОКСИНДОЛДОР. 2-Оксиндол (α -оксиндол) (I) о-аминфенилуксус кислотасынын лактамы (II) менен таутомердик формада болот:

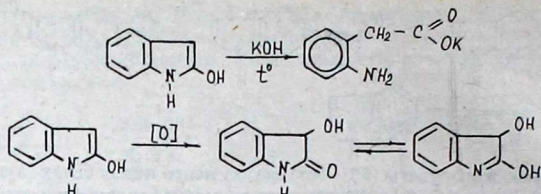


2-Оксиндол синтетикалык жол менен о-аминфенилуксус кислотасын минералдык кислоталардын катышуусунда ысытуудан, изатинди туз кислотасындагы цинк менен калыбына келтирүүдөн жана хлорацетилхлорид менен анилиндин конденсацияланышынан алынат:

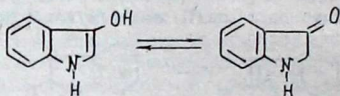


α -Оксиндол щелочтордо жана кислоталарда эрүүчү, түссүз кристалл; анын балкып эрүү температурасы 126-127°C.

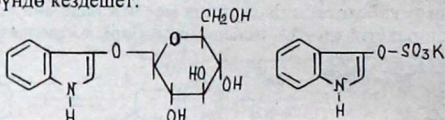
α -Оксиндолдун щелочтордогу эритмесин ысытууда о-аминуксус кислотасынын тузу, кычкылдандырууда диоксиндол пайда болот:



3-Оксиндол (β-индоксил) — кето-формасында (3-оксиндолин) кристалл түрүндөгү, эритмеде кето-енолдук таутомерден турган гетероциклдүү бирикме:

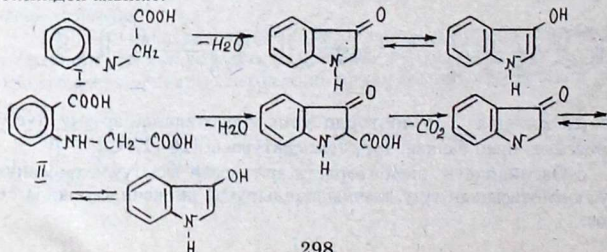


Ал жаратылышта айрым бир өсүмдүктөрдүн составында (Indigofera тегиндеги) индикан деп аталган гликозид жана чөп же чү жаныбарлар менен адамдын заарасында индоксилкүкүрт кислотасынын калий тузу түрүндө кездешет:

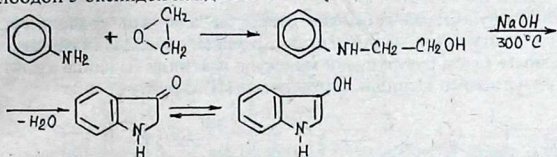


Бул бирикмелерди гидролиздөөдө 3-оксиндол пайда болот. Азыркы кезде ал негизинен синтетикалык жолдор менен алынат. Аларга төмөнкүлөр тиешелүү:

а) N-Фенилглицинди (I) же N-(о-карбоксилфенил) глицинди (II) щелочтор же натрийдин амиди менен балкытып эритүүдөн 3-оксиндол алынат:



б) Анилиндин этилендин оксиди менен реакцияга киришинен пайда болгон β-оксиэтиленанилинди щелочтор менен дегидрирлөөдөн 3-оксиндол пайда болот:

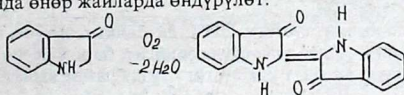


Бул процесс үзгүлтүксүз жүрөт.

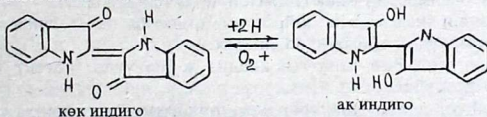
3-Оксиндол — сары түстөгү, 85°C да балкып эрүүчү кристалл; ал өтө эле туруксуз бирикме, айрыкча кислоталардын чөйрөсүндө тез эле чайырларга айланып кетет.

Натрийдин амальгамасы же щелочтогу цинктин чаңы менен 3-оксиндолду калыбына келтирүүдөн индол алынат.

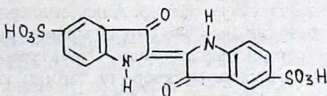
Азыркы мезгилде синтетикалык жол менен алынган 3-оксиндолду кычкылдандыруудан кочкул көк түстөгү, адам баласына байыркы замандан бери эле белгилүү болгон индиго боёгу өтө көп санда өнөр жайларда өндүрүлөт:



Индиго 390°C да ажыроо менен балкып эрүүчү, өтө туруктуу көк порошок. Ал кадимки эриткичтерде эрибейт. Аны боёк катарында колдонуу үчүн адегенде этияттык менен калыбына келтирип, ак индигого айландыруу зарыл. Бул процесс кычкылдануу реакциясы менен кайталанма болот:

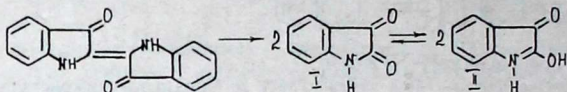


Ак индиго фенолдор сыяктуу щелочтордо эрип, андан ары кездемелерди боёодо колдонулат. Индиго сульфурлөө реакциясына кирип, сууда жакшы эрүүчү 5,5'-дисульфоиндигону пайда кылат. Анын түзүлүшү:

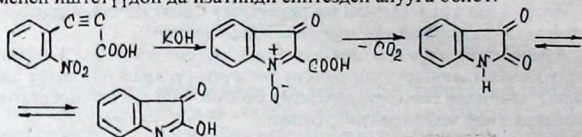


Бул бирикменин натрий тузу индигокармин деген ат менен белгилүү. Ал практикада жүндөрдү көк түскө боёдо колдонулат.

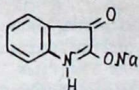
Индигоду азот же хром кислотасы, же алардын аралашмасы сыяктуу күчтүү кычкылдандыргычтар менен кычкылдандырганда анын молекуласы бузулуп, эки молекула изатинди (I) пайда кылат. Изатин негизинен имиддик формасында (II) туруктуу болот:



о-Нитрофенилпропиол кислотасын жегич калийдin эритмеси менен иштетүүдөн да изатинди синтездеп алууга болот:



Изатин мала-кызыл түстөгү, 204°С да балкып эрүүчү, призма түрүндөгү кристалл. Ал муздак сууда эрибейт, бирок жегич щелочтордо эрип, кочкул кызгылт көк түстөгү тузду пайда кылат:



Изатиндин β-карбонил тобу кетондор сыяктуу эле реакцияларга кирип, оксимдерди жана гидразондорду пайда кылат.

Изатинди кислотанын чөйрөсүндө цинктин чаңы менен калыбына келтирүүдөн диоксиндол алынат.

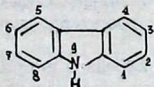
Изатин тиофенге сапаттык анализ жүргүзүүдө реагент катарында колдонулат.

Индолдун ядросу көптөгөн алкалоиддердин составында кездешет. Айрым бир өсүмдүктөрдүн составынан бөлүнүп алынган, негиздүүлүк касиетке ээ болгон заттардын топтору алкалоиддер деп аталат.

Алкалоиддер физиологиялык активдүү заттарга тиешелүү. Алардын көпчүлүгү уулуу заттар. Алкалоиддердин түзүлүшү өтө татаал, бирок дээрлик алардын бардыгынын структурасында кандайдыр бир гетероциклдер кездешет. Структурасында индол тобу бар алкалоиддерге стрихнин, резерпин, гармин, гармалин, эргоалкалоиддер ж.б.лар тиешелүү.

5. КАРБАЗОЛ

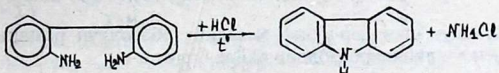
Карбазол — эки бензолдун жана бир пирролдун шакекчесинин конденсацияланышынан пайда болгон бирикме, б.а. ал дибензо-пиррол болуп эсептелет:



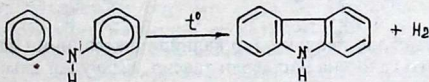
Карбазол таш көмүрдү кургак буулантып айдоодо пайда болгон чайырлардын антрацен майы деп аталган фракциясында антрацен жана фенантрен менен бирге кездешет. Таш көмүрдүн чайырындагы нейтралдуу антрацен менен фенантреден, кислоталык касиетке ээ болгон карбазолго жегич щелочторду таасир кылуу менен бөлүп алууга болот, б.а. карбазол жегич щелочтор менен туздарды пайда кылат.

Карбазолду төмөндөгүдөй синтетикалык жолдор менен да алууга болот:

а) 2,2'-Диаминдифенилди минералдык кислоталар менен (маселен HCl) кошуп ысытуудан карбазол пайда болот:

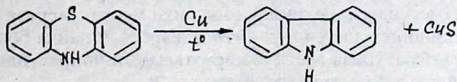


б) Дифениламинди кызарганга чейин ысытылган металл түтүкчөсүнөн өткөрүүдөн карбазол алынат:

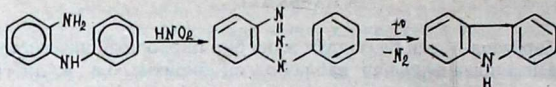


Бул эки синтез карбазолдун дибензопиррол экендигин далилдейт.

в) Фенотиазинди металл түрүндөгү жез менен кошуп ысытуудан жездин сульфиди бөлүнүп чыгып, карбазол пайда болот:

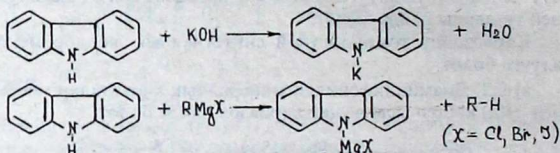


г) о-Аминдифениламинди diazotирлөөдө пайда болгон 1-фенил-1,2,3-бензотиазолду ысытуудан азоттун молекуласы бөлүнүп чыгып, карбазол алынат (К.Гребе, Ф.Ульман):

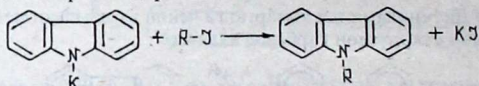


Карбазол — кадимки шартта 245-247°C да балкып эрип, 351°C да кайноочу, органикалык эриткичтерде начар эрүүчү, түссүз кристалл.

Химиялык мүнөзү боюнча карбазол пирролго эмес дифенил-аминге көбүрөөк окшош болуп, өтө начар негиздүүлүк, ошол учурда анын N-H тобу начар кислоталык касиетке ээ, натыйжада ал жегич щелочтор, щелочтуу металлдар, щелочтуу металлдардын амиддери жана Гриньярдын реактивдери менен реакцияга кирип, N-металлорганикалык бирикмелерди (N-металлкарбазолдорду) пайда кылат. Маселен:

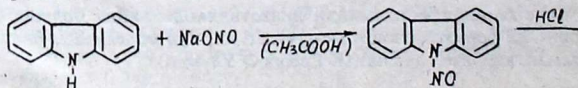


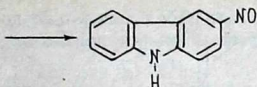
Иоддуу алкилдер менен N-калийкарбазолдун реакцияга киришинен N-алкилкарбазолдор пайда болот:



Ушундай эле продуктулар калийдин жегичинин катышуусунда карбазолго галогеналкилдерди таасир кылуудан алынат. Практикада ушул эле метод менен N-ацил- жана N-бензоилкарбазолдорду да алууга болот.

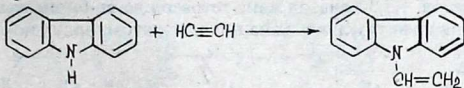
Электрофилдик реагенттер менен карбазол реакцияга кирип, анын молекуласындагы 3-көмүртектин атомундагы суутектин атому электрофилдер менен орун алмашат. Маселен уксус кислотасынын эритмесиндеги натрийдин нитрити менен карбазолдун реакцияга киришинен адегенде N-нитрозокарбазол пайда болуп, ал кадимки температурада эле туз кислотасынын чөйрөсүндө 3-нитрозокарбазолго кайра топтоштурулат:





Карбазолго түздөн-түз хлорду же бромду таасир кылганда 3-моно же 3,6-дигалогенкарбазолдор алынат.

Катализатор катарында негиздердин катышуусунда, 150°C да басымдын астында карбазол ацетилен менен реакцияга кирип, N-винилкарбазолду пайда кылат (В.Реппе):



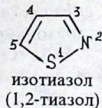
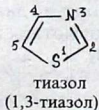
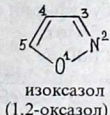
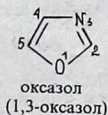
N-Винилкарбазолдун полимерлөө реакциясына киришинен тунук түстөгү полимер алынат. Ал электротехникалык өнөр жайларында изолятор катарында колдонулат.

Карбазол практикада күкүрттүү боёк заттарды алуудагы (маселен гидронду) баштапкы зат болуп эсептелет.

Б. ЦИКЛДЕ ЭКИ ЖАНА АНДАН КӨП ГЕТЕРОАТОМУ БАР БЕШ МҮЧӨЛҮҮ ГЕТЕРОЦИКЛДҮҮ БИРИКМЕЛЕР

Циклде эки жана андан көп гетероатомдору бар беш мүчөлүү, ароматикалык мүнөздөгү гетероциклдүү бирикмелердин циклинде сөзсүз бир азоттун атому болот. Ошондуктан алар жылпысынан а з о л д о р деп аталат.

Циклде эки гетероатому бар беш мүчөлүү гетероциклдүү бирикмелерди фурандын, тиофендин жана пирролдун молекуласындагы бир СН топту азоттун атому менен орун алмаштыруудан пайда болгон бирикмелер сыяктуу кароо керек. Орун алмашкан азоттун атомунун фурандын, тиофендин жана пирролдун циклинде жайланышына жараша 1,3-оксазол, 1,2-оксазол, 1,3-тиазол, 1,2-тиазол, 1,2-пиразол жана 1,3-пиразол пайда болот. Бул бирикмелер практикада оксазол, изоксазол, тиазол, изотиазол, пиразол жана имидазол деген аттар менен көбүрөөк белгилүү. Алардын түзүлүшү жана циклдеги атомдордун номерлери төмөндөгүдөй:





пиразол
(1,2-пиразол)



имидазол

Эгерде фурандын, тиофендин жана пирролдун молекуласындагы эки жана үч СН топтор азоттун атому менен орун алмашса: 1,2,3-оксадиазол, 1,2,5-оксадиазол, 1,2,3-тиодиазол, 1,2,5-тиодиазол, 1,2,4-триазол, 1,2,5-триазол жана тетразол деген бирикмелер пайда болот. Алардын түзүлүшү жана циклдеги атомдордун номерлери:



1,2,3-оксадиазол



1,2,5-оксадиазол



1,2,3-тиодиазол



1,2,5-тиодиазол



1,2,4-триазол



1,2,5-триазол



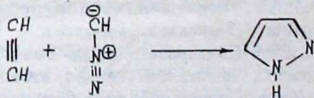
тетразол

Жогорудагы бирикмелердин ичинен практикада маанилүүлөрү пиразол, имидазол жана триазол.

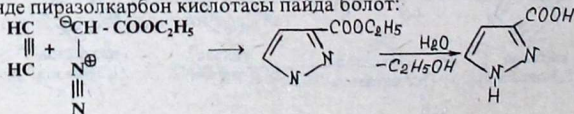
1. ПИРАЗОЛ

Жаратылышта пиразол эркин түрүндө кездешпейт. Ал жана анын гомологдору синтетикалык жолдор менен алынат. Аларга төмөнкүлөр тиешелүү:

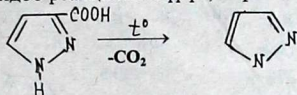
а) Ацетиленге диазометанды таасир кылуудан пиразол алынат (Г.Пехман):



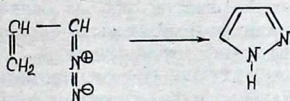
Ушул эле продуктуну башкача жол менен да алууга болот. Маселен диазометандын ордуна диазоуксус эфирин колдонууда, адегенде пиразолкарбон кислотасы пайда болот:



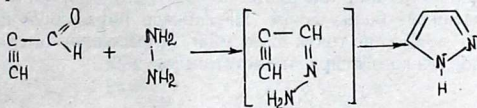
Пайда болгон пиразолкарбон кислотасынын молекуласында оной эле декарбоксилдөө реакциясы жүрүп, пиразол алынат:



б) Кадимки температурада, эфирдин эритмесиндеги винилди-азометан өз алдынча эле изомерлөө реакциясына кирип, пиразолду пайда кылат (Дж.Кеннер):



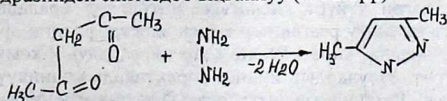
в) Пропиол альдегидинин гидразин менен реакцияга киришинен пиразол пайда болот (Л.Кляйзен):



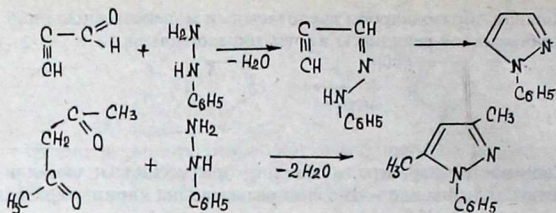
Аралык продукт болгон гидразонду көпчүлүк учурларда эркин түрүндө бөлүп алууга болбойт. Эгерде бул процессте пропиол альдегидинин ордуна ал альдегиддин гомологдору (маселен

$\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{H})=\text{O}$) же ацетилен кетондору (маселен $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{H})=\text{O}$) колдонулса, пиразолдун гомологдору алынат.

г) Пиразолдун гомологдорун практикада 1,3-дикетондор менен гидразинден синтездөө ыңгайлуу (Л.Кнорр):



Жогорудагы эки методдо (в жана г) гидразиндин ордуна гидразиндин туундуларын, маселен фенилгидразин колдонулса, N-фенилпиразол жана анын гомологдору пайда болот:



Пиразол — кадимки шартта 70°C да балкып эрип, 187°C да кайноочу, пиридиндин начарыраак жыты бар, сууда жана органикалык эриткичтерде жакшы эрүүчү кристалл.

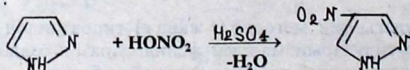
ХИМИЯЛЫК КАСИЕТТЕРИ. Пиразол ароматикалык бирикмеге тиешелүү, анткени анын циклиндеги үч көмүртектин атомдорундагы үч π-электрондор, кош байланыштуу көмүртек-азоттун атомундагы бир π-электрон жана экинчи азоттун атомундагы ($\text{>}\ddot{\text{N}}\text{-H}$) эки бош p-электрондор (бардыгы 6π-электрон) бири-бири менен конъюгирлешкен абалда болот. Натыйжада пиразолдун цикли Хюккелдин эрежесине толук баш ийет. Пиразолдун циклиндеги электрондордун конъюгирлениши төмөндөгүдөй:



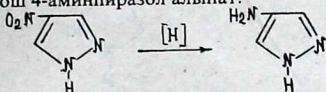
Пиразол — амфотердүү бирикме. Ал негиздүүлүк, ошол эле учурда анын >N-H тобундагы суутектин атому начар кислоталык касиетке ээ. Пирролго салыштырганда пиразолдун ароматтуулугу бир кыйла жогору, натыйжада ал кычкылдандыргычтарда туруктуу жана анын молекуласында электрофилдик орун алмашуу реакциялары жүрөт.

Пиразолго мүнөздүү болгон реакциялар:

а) Пиразол түтөгөн күкүрт кислотасы, нитрлөөчү аралашма жана ар түрдүү галогендүү реагенттер менен электрофилдик орун алмашуу реакцияларына кирет. Реакциялар пиразолдун 4-көмүртек атомунда жүрөт. Ушулардын ичинен практикада маанилүүсү нитрлөө реакциясы. Реакциянын натыйжасында 4-нитропиразол пайда болот:

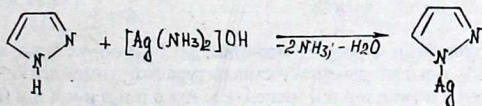
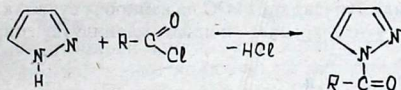
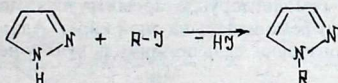


4-Нитропиразолдун калыбына келишенин касиеттери боюнча анилинге окшош 4-аминпиразол алынат:

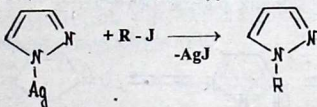


4-Аминпиразол диазотирлөө реакциясына кирип, diaзоний туздарын пайда кылат. Пиразолдун diaзоний туздары ароматикалык diaзобирикмелер сыяктуу эле фенолдор менен азоайкалыштыруу реакциясына кирет.

б) Пиразолдун >N-H тобундагы суутектин атому алкилдөөчү жана ацилдөөчү реагенттер менен орун алмашуу реакцияларына кирип, реакциянын натыйжасында N-алкил- жана N-ацилпиразолду пайда кылса, пиразолдун ушул эле суутек атому күмүштүн оксидинин аммиактагы эритмеси менен да реакцияга кирип, металлорганикалык бирикмени пайда кылат:



Пиразолдун металлорганикалык бирикмелеринен N-алкилпиразолдорду оңой эле синтездеп алууга болот:



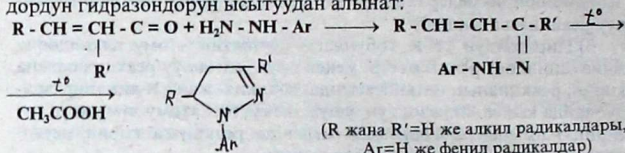
N-Орун алмашкан пиразолдордун жыты пиридин негиздеринин жытына өтө окшош.

в) Молекуладан жаңыдан бөлүнүп чыккан суутек (маселен $\text{RON}+\text{Na}$) пиразолду жай калыбына келтирип, 4,6-дигидропиразолду же пиразолинди пайда кылса, пиразолду катализатордун (Pt же Ni) жардамы менен гидрирлөөдө тетрагидрапиразол же пиразоли-

дин пайда болот:



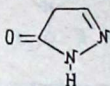
Пиразолин жана анын гомологдору синтетикалык жол менен укус кислотасындагы α , β -каныкпаган альдегиддер менен кетондордун гидразондорун ысытуудан алынат:



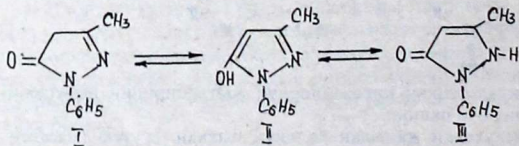
Пиразолин жана анын гомологдорунда ароматтуулук касиеттер жок болуп, кычкылдануу реакцияларына оңой кирет. Алар пиразолго жана анын гомологдоруна салыштырганда күчтүү негиздер.

Пиразолин — кадимки шартта 144°C да кайноочу суюктук.

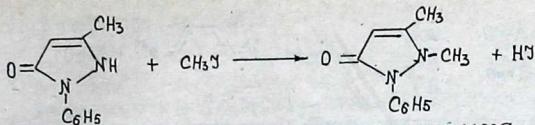
Пиразолиндин туундуларынын ичинен маанилүүсү пиразолон-5:



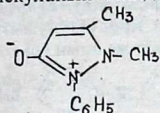
Пиразолон-5тин ядросу — медицинада баш ооруларды айкыртуу жана ысыган дененин температурасын төмөндөтүү үчүн колдонулган антипирин менен амидопириндин (пиромидондун) молекулаларынын негизи. Бул дары-дармек заттарды алууда баштапкы продукт болуп 1-фенил-3-метилпиразолон-5 эсептелет. Ал үч таутомердик формадан турат:



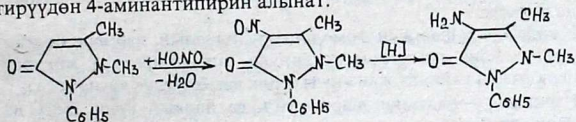
1-Фенил-3-метилпиразолон-5тин (III) иоддуу метил менен реакцияга киришинен 1-фенил-2,3-диметилпиразолон-5 (антипирин) алынат:



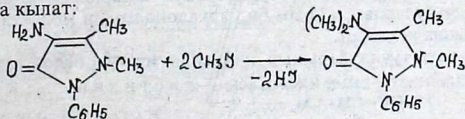
Антипирин — бир аз ачуу даамы бар, 111-113°C да балкып эрүүчү, ак түстөгү кристалл; ал сууда жакшы эрийт. Антипирин түзүлүшү боюнча молекуланын ичиндеги туз болуп эсептелет:



Антипирин азоттуу кислота менен реакцияга кирип, жашыл түстөгү 4-нитроантипиринди пайда кылат. Аны калыбына келтирүүдөн 4-аминантипирин алынат:



4-Аминантипирин иоддуу метил менен алкилдөө реакциясына кирип, диметиламинантипиринди же амидопиринди (пирамидонду) пайда кылат:



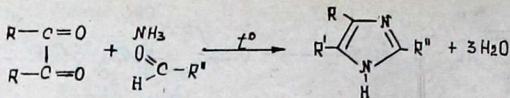
Амидопирин — кадимки шартта 107-109°C да балкып эрүүчү, ак түстөгү кристалл; ал сууда жакшы эрийт.

Пиразолдун айрым бир туундулары жарыкка туруктуу бөөк заттар катарында колдонулат.

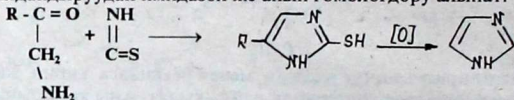
2. ИМИДАЗОЛ

Имидазол пиразолдун изомери. Имидазолду жана анын гомологдорун төмөндөгүдөй жолдор менен синтездеп алууга болот:

а) Молекулада эки карбонил топ жанаша жайланышкан бирикмелерге (α -диальдегиддер менен α -дикетондорго) альдегиддер менен аммиакты таасир кылуудан:



б) α -Аминальдегиддер менен α -аминкетондорго родандуу суутек кислотасын таасир кылуудан. Маселен α -аминкарбонилдер менен родандуу калийдин аралашмасына туз же күкүрт кислотасын кошуп ысытуудан имидазолдун сульфидрил туундулары пайда болот. Пайда болгон продуктуна азот кислотасы менен кычкылдандыруудан имидазол же анын гомологдору алынат:



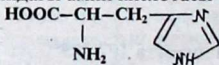
Эгерде жогорку эки процессте $R=R'=R''=H$ болсо, имидазол пайда болмок.

Имидазол жана анын гомологдору, алардын изомери болгон пиразолго жана анын гомологдоруна салыштырганда жогорку температурада кайнайт жана күчтүүрөк негиздүүлүк касиетке ээ.

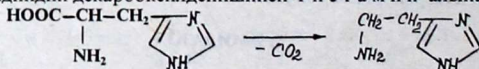
Имидазол — кадимки шартта $90^\circ C$ да балкып эрип, $256^\circ C$ да кайноочу кристалл.

Имидазолдун шакекчеси жана анын туундулары жаратылышта кенен тараган. Алар көбүнчө белоктордун ажырашынан пайда болгон продуктулардын, айрым бир алкалоиддердин молекуласынын составында кездешет.

Имидазолдун туундуларынын ичинен негиздүүсү белок заттарынын составындагы амин кислотасы — гистидин:



Гистидиндин декарбоксилденишинен гистамин алынат:



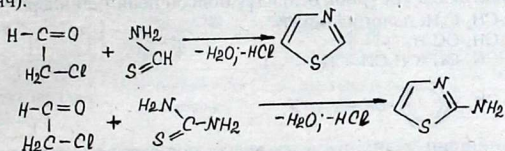
Гистамин $83-84^\circ C$ да балкып эрүүчү кристалл. Аны вакуумда (18мм Hg мамычасында) $209-210^\circ C$ да буулантып айдоого болот.

Гистамин — физиологиялык активдүү зат. Ал кан тамырлар-

дын кеңейишине жардам берет.

3. ТИАЗОЛ

Тиазол жаратылышта эркин түрүндө кездешпейт. Бирок анын ядросу көп сандаган жаратылыш бирикмелеринин составынын негизи болуп эсептелет. Тиазол жана анын гомологдору синтетикалык жолдор менен алынат. Маселен хлоруксус альдегиди менен тиоформамиддин конденсацияланышынан тиазол алынса, хлоруксус альдегиди менен тиомочевинадан 2-аминтиазол пайда болот (А.Ганч):

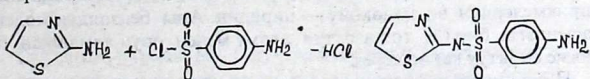


Жогорудагы реакцияларда хлоруксус альдегидинин ордуна α -хлорацетонду колдонуудан 4-метилтиазол менен 4-метил-2-аминтиазолдор алынат.

2-Аминтиазол сульфотиазол (норсульфазол) деп аталган дары-дармек заттарды алуудагы аралык продукт болуп эсептелет.

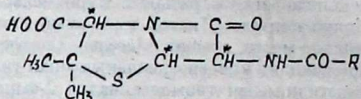
Тиофендин көпчүлүк физикалык жана химиялык касиеттери бензолдукуна окшош болгон сыяктуу, тиазолдуку пиридиндикине окшош. Маселен пиридин кадимки шартта 115°C да кайнаса, тиазол 117°C да кайноочу, ароматикалык мүнөзгө ээ болгон, жыты пиридиндин жытынан айырмаланбаган суюктук. Ал кычкылдан-дыргычтарга жана калыбына келтиргичтерге өтө туруктуу. Тиазол өтө начар негиздүүлүк касиетке ээ болуп, күчтүү кислоталар менен гана туздарды, иоддуу алкилдер менен иодалкилаттарды пайда кылат.

2-Аминтиазолдун хлорсульфанил кислотасы менен конденсация реакциясына киришинен норсульфазол пайда болот:



Толугу менен гидрирленген тиазолдун ядросу (тиазолидин) пеницилиндин составында кездешет. Пеницилин — биринчи ачылган жана биринчи практикада колдонулган антибиотик. Ал атайын даярдалган (ачытылган) козу карындын составынан бөлүнүп алынат.

Пенициллиндин молекуласы — үч асимметриялуу көмүртектин атомдору бар, тиазолдун шакекчеси β -лактам цикли менен конденсацияланган, ядронун капталдарындагы радикалды (R-) жаратылышы боюнча бири-биринен айырмаланган бир нече заттардын аралашмасынан турат. Анын түзүлүшү жалпысынан төмөндөгүдөй:

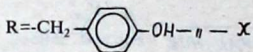


Практикада көбүрөөк белгилүү болгон пеницилиндер:

R=—CH₂—C₆H₅ пенициллин G

R=—CH₂—OC₆H₅ —"--- V

R=—CH₂—CH=CH—CH₂—CH₃ —"--- F



Пеницилин медицинада жугуштуу ооруларды дарылоодо колдонулат.

В. БИР ГЕТЕРОАТОМДУУ АЛТЫ МҮЧӨЛҮҮ ГЕТЕРОЦИКЛДҮҮ БИРИКМЕЛЕР

Циклде бир гетероатому бар алты мүчөлүү гетероциклдүү бирикмелердин практикада маанилүүлөрү — азоттуу гетероциклдүү бирикмелер. Аларга пиридин, анын бензологдору болгон хиолин, изохиолин, акридин (пиридиндин бензолдун молекуласы менен конденсацияланышынан пайда болгон бирикмелер пиридиндин бензологдору деп аталат) жана алардын туундулары тиешелүү.

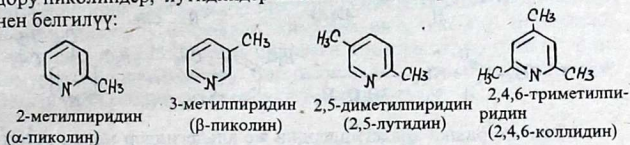
I. ПИРИДИН

Циклде бир азоттун атому бар алты мүчөлүү гетероциклдүү бирикмелердин эн жөнөкөйү — пиридин. Аны бензолдун молекуласындагы бир CH топ азоттун атому менен орун алмашкан бирикме сыяктуу кароо керек.

Пиридиндин түзүлүшү, циклдеги атомдордун номерлери жана алардын аттары төмөндөгүдөй:



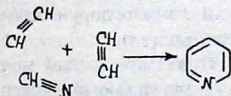
Демек, пиридиндин молекуласындагы бир суутектин атому башка атом же атомдордун топтору менен орун алмашса, анын үч изомери (α -, β - жана γ -) пайда болот. Орун алмашкан атом же атомдордун топтору пиридиндин молекуласында жайланышына жараша цифра же грек алфавит менен көрсөтүлүп, аягында пиридиндин аты аталат. Пиридиндин жөнөкөй гомологдорунун аттары (суутектин атому метил радикалдары менен орун алмашкан гомологдору) көпчүлүк учурларда тривиалдык аттар менен аталат. Тривиалдык номенклатура боюнча пиридиндин жөнөкөй гомологдору пиколиндер, лутидиндер жана коллидиндер деген аттар менен белгилүү:



Пиридин негизинен таш көмүрдү кургак буулантып айдоодо пайда болгон чайырлардын составында болот жана андан бөлүнүп алынат. Таш көмүрдүн чайырынын жана анчалык көп эмес санда айрым бир нефтилердин составында пиридиндин гомологдору болгон пиколиндер да кездешет.

Пиридинди жана анын гомологдорун алуунун синтетикалык жолдору да белгилүү. Алардын кээ бирлеринин теориялык гана мааниси бар. Пиридинди жана анын гомологдорун төмөндөгүдөй жолдор менен синтездеп алууга болот.

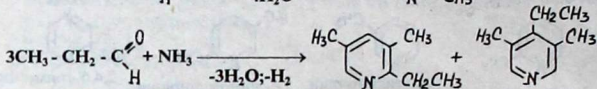
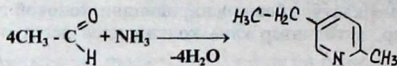
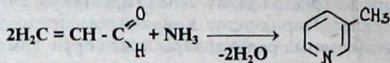
а) Ацетилен менен синил кислотасынын аралашмасын кызарганга чейин ысытылган металл түтүкчөсүнөн өткөрүүдөн пиридин пайда болот:



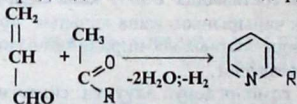
Бул синтез пиридиндин структурасынын тууралыгын гана далилдеп, практикада пиридинди алууда колдонулбайт, анткени продуктунун чыгышы өтө эле аз.

б) Оксобирикмелердин аммиак менен конденсацияланышы — практикада пиридиндин гомологдорун синтездөөдөгү эң жөнөкөй метод болуп эсептелет. Маселен акролеин менен аммиактан β -пи-

колин алынса (А.Байер), уксус альдегиди менен аммиактан α -метил- β' -этилпиридин (А.Е.Чичибабин), пропион альдегиди менен аммиактан α -этил- β , β' -диметилпиридин менен γ -этил- β , β' -диметилпиридиндин аралашмасы (П.Вааге) алынат:

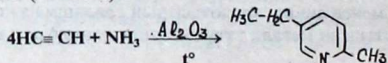


в) Эки ар башка альдегиддердин же альдегиддер менен кетондордун аралашмасы да аммиак менен конденсация реакциясына кирип, пиридинди же анын гомологдорун пайда кылат:



(R=H болсо, пиридин алынат)

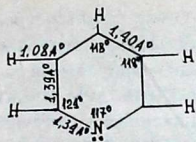
г) Ацетилен менен аммиактын аралашмасын $400-420^\circ\text{C}$ да алюминиин оксиди аркылуу өткөрүүдөн α -метил- β' -этилпиридин пайда болот (В.Реппе):



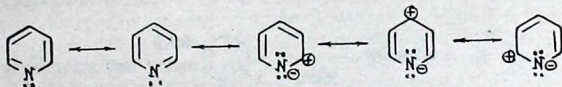
(Пиридиндин өзүнөн анын гомологдорун алуу, пиридиндин химиялык касиеттеринде келтирилген).

ПИРИДИНДИН ТҮЗҮЛҮШҮ. Пиридиндин молекуласында (цилинде) бензолдуку сыяктуу эле конъюгирлешкен 6π -электрондору бар (5π -электрон беш көмүртектин атомунда, 1π -электрон C-N кош байланышында). Ал эми циклдеги азоттун атомундагы эки бош кош р-электрондор циклдин сыртын көздөй багытталган.

Рентгенструктуралык анализ жана кванттык-механикалык эсептөөлөр көрсөткөндөй пиридиндин молекуласындагы C-C, C-N жана C-N атомдордун аралыгы, C-C-C жана C-N-C атомдордун ортосундагы бурчтар төмөндөгүдөй:



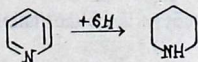
б.а. пиридиндин С-С жана С-Н байланыштарынын аралыгы бензолдун молекуласындагы С-С жана С-Н байланыштарынын аралыктарынан практика жүзүндө айырмаланбайт. Азоттун атомундагы бош кош электрондор циклдин сыртын көздөй багытталгандыктан, пиридин бензолдон айырмаланып, уюлдуу молекулага тиешелүү ($\mu = 2,26 \text{ D}$) жана циклдеги азоттун атому бир аз терс, көмүртектердин атомдору бир аз оң зарядга ээ, б.а. пиридин төмөндөгүдөй резонанстык структуралардан турат:



ФИЗИКАЛЫК КАСИЕТТЕРИ. Пиридин начар жыттуу, суу, эфир жана спирт менен бардык көлөмдө аралашуучу түссүз суюктук. Ал башка эриткичтерде начар эрүүчү заттарга эң жакшы эриткич болуп эсептелет. Пиридин ~үч молекула суу менен 92-93°C да кайноочу азеотроптук аралашманы пайда кылат. Пиридиндин гомологдору да начар жыттуу, сууда жана органикалык эриткичтерде жакшы эрүүчү суюктуктар.

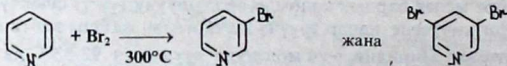
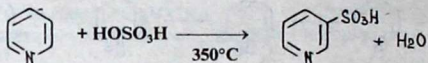
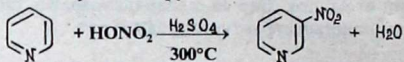
ХИМИЯЛЫК КАСИЕТТЕРИ. Пиридин гетероциклдүү ароматикалык бирикмелерге тиешелүү болуп, ага кошуп алуу, циклдин үзүлүшү жана электрофилдик, нуклеофилдик, радикалдык механизм менен жүргөн орун алмашуу реакциялары мүнөздүү. Ошол эле учурда ал начар негиздүүлүк касиетке ээ болуп ($\kappa = 1,7 \cdot 10^{-9}$), үчүнчүлүк аминдер сыяктуу реакцияларга да кирет.

КОШУП АЛУУ РЕАКЦИЯЛАРЫ. Пиридин бензолдон айырмаланып, молекуладан жаңыдан бөлүнүп чыккан суутектин атомдорун ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{Na}$) кошуп алып, каныккан гетероциклдүү бирикме болгон пиперидинди пайда кылат:



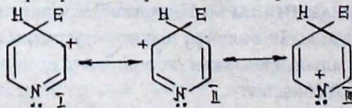
Ушул эле продукт кадимки температурада, катализатордун (Pt) жардамы менен 3 атм. басымдын астында же Ренейдин никелинин катышуусунда пиридинди гидрирлөөдөн да алынат.

ОРУН АЛМАШУУ РЕАКЦИЯЛАРЫ. ЭЛЕКТРОФИЛДИК ОРУН АЛМАШУУ. Пиридиндин циклиндеги азоттун атомунун таасири менен анын молекуласы электрофилдик орун алмашуу реакцияларына ядродо күчтүү дезактивдештирүүчү атомдордун топтому бар бензолдун туундулары сыяктуу кирет. Пиридиндин молекуласында нитрлөө, сульфирлөө жана галогендөө реакциялары өтө катаал шартта жүрөт. Электрофилдер пиридиндин 3-көмүртек атомундагы суутектин атому менен орун алмашат:

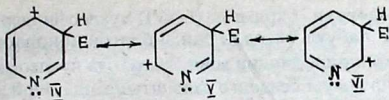


Пиридиндин молекуласында электрофилдик орун алмашуу реакциялары 2- жана 4-көмүртектердин атомдорунда эмес, 3-көмүртектин атомунда жүрүү себеби электрофилдер пиридинге чабуул жасоодо пайда болгон аралык карбоний иондордун туруктуулугу менен түшүндүрүлөт.

Электрофилдер 4-көмүртектин атомунда чабуул жасаганда төмөндөгүдөй үч аралык карбоний иондор пайда болсо (I-III),



3-көмүртектин атомуна чабуул жасоодо пайда болгон карбоний иондор төмөндөгүдөй (IV—VI):



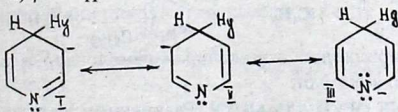
Бул структуралардын бардыгы (I—VI) электрофилдер бензолдун молекуласына чабуул жасоодо пайда болгон структуралардан туруксуз, анткени пиридиндин молекуласындагы электр терстиги жогорураак болгон азоттун атому циклдеги электрондук булуттарды өзүн көздөй тартып турат, натыйжада бензолго салыштырганда пиридин электрофилдик орун алмашуу реакцияларына өтө жай жана катаал шартта гана кирет.

Жогорудагы структуралардын ичинен III структура калган бардык структураларга салыштырганда өтө туруксуз, анткени азоттун атомунда алты гана электрону бар (ушундай эле структура электрофилдер пиридиндин 2-көмүртек атомуна чабуул жасоодо да пайда болот). Ошондуктан пиридиндин молекуласында электрофилдик орун алмашуу реакциясы көбүрөөк туруктуу болгон карбоний ионду пайда кылган 3-көмүртектин атомунда жүрөт.

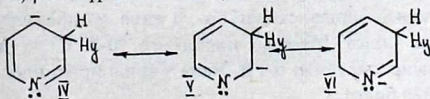
Пиридин Фриделдин-Крафтстын реакцияларына кирбейт.

НУКЛЕОФИЛДИК ОРУН АЛМАШУУ. Пиридиндин циклиндеги көмүртектердин атомдорунун электрондорунун тыккыстыгы бензолдун көмүртек атомдорунукунан азыраак болгондуктан, пиридин бензолго салыштырганда нуклеофилдик орун алмашуу реакцияларына алда канча оңой кирет. Орун алмашуу пиридиндин α - жана γ -көмүртектин атомдорунда жүрөт, анткени нуклеофилдер α - жана γ -көмүртек атомдоруна чабуул жасоодо β -көмүртектин атомуна салыштырганда көбүрөөк туруктуу болгон аралык аниондорду пайда кылат. Алардын аралык аниондору:

а) γ -көмүртектин атомуна чабуул жасоодо:



б) β -көмүртектин атомуна чабуул жасоодо:

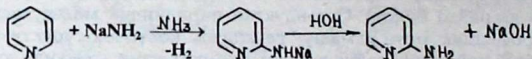


Бул аниондордун бардыгы (I—VI) нуклеофилдер бензолдун молекуласына чабуул жасоодо пайда болгон аниондордон туруктуу. Ошондуктан пиридиндин молекуласында нуклеофилдик орун алмашуу реакциялары бензолго салыштырганда оңой жана ылдам жүрөт.

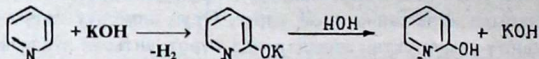
Жогорудагы иондордун ичинен айрыкча туруктуусу III анион, анткени терс заряд электр терстиги жогору болгон азоттун атомуна топтолгон (ушундай эле анион нуклеофилдер пиридиндин α -көмүртек атомуна чабуул жасоодо да пайда болот). Натыйжада аралык III аниондун кошкон салымы менен нуклеофилдик орун алмашуу пиридиндин α - жана γ -көмүртек атомдорунда жүрөт.

Пиридиндин молекуласындагы негизги нуклеофилдик орун алмашуу реакциялары:

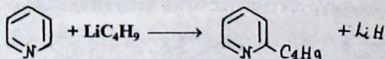
а) Пиридинге аммиактын эритмесиндеги натрийдин амидин таасир кылуудан α -аминпиридин пайда болот (А.Е.Чичибабин):



б) Кургак калийдин жегичине пиридиндин буусун таасир кылуудан (400°C дан жогорку температурада) α -оксипиридиндин калий тузу, анын гидролиз реакциясына киришинен α -оксипиридин алынат (А.Е.Чичибабин):

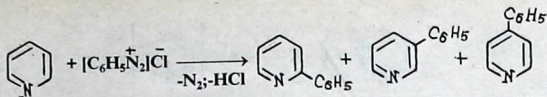


в) Пиридин литийалкилдер менен реакцияга кирип, алкилпиридиндерди пайда кылат:



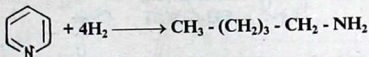
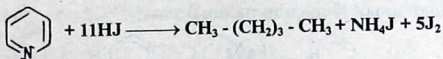
Бул реакция пиридиндин өзүнөн анын гомологдорун алуудагы бир метод болуп эсептелет.

РАДИКАЛДЫК ОРУН АЛМАШУУ. Реакциянын шартында эркин радикалдар пайда болуучу реагенттерди пиридинге таасир кылуудан болжол менен бирдей сандагы α -, β жана γ -пиридиндин туундулары пайда болот. Маселен пиридинге $20\text{--}70^\circ\text{C}$ да диазоний туздарын таасир кылуудан α -, β - жана γ -арилпиридиндердин аралашмасы пайда болот:

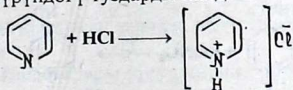


Бул процессте реакциянын чөйрөсүндө diazonий туздары пиридинден көбүрөөк болушу керек.

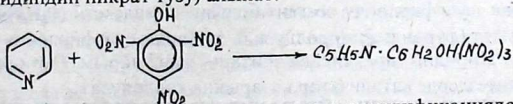
ПИРИДИНДИН ЦИКЛИНИН ҮЗҮЛҮШҮ МЕНЕН ЖҮРГӨН РЕАКЦИЯЛАР. Пиридиндин цикли бензолдун циклинен айырмаланып, айрым бир реагенттердин таасири менен үзүлүп, ачык чынжырлуу бирикмелерге айланат. Мындай процесстерге пиридинди 280°C иоддуу суутек кислотасы менен калыбына келтирүү жана катализатордун катышуусунда (Ni) 180°C да пиридинди гидрирлөө реакциялары тиешелүү. Пиридинди иоддуу суутек менен калыбына келтирүүдөн n-пентан, катализатордун жардамы менен гидрирлөөдөн амиламин алынат:



ПИРИДИНДИН ҮЧҮНЧҮЛҮК АМИНДЕР СЫЯКТУУ РЕАКЦИЯЛАРЫ. а) Пиридин начар негиздүүлүк касиетке ээ болгондуктан күчтүү кислоталарды кошуп алып, гидролиз реакциясына оңой кирүүчү, кристалл түрүндөгү туздарды пайда кылат:

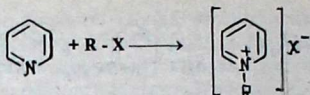


Пиридиндин пикрин кислотасын кошуп алышынан анын пикраты (пиридиндин пикрат тузу) алынат:

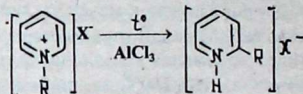


Пиридиндин пикраты практикада пиридинди идентификациялоодо колдонулат.

б) Пиридин галогеналкилдерди кошуп алып, төртүнчүлүк аммоний туздарын же галогеналкилкаттарды (N-алкилпиридин туздарын) пайда кылат:

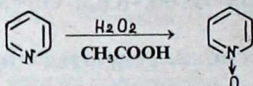


N-Алкилпиридин туздарын хлордуу жездин же алюминийдин катышуусунда ысытууда, алкил радикалдары пиридиндин α - же γ -көмүртек атомдоруна изомерленип, 2-алкил- же 4-алкилпиридин туздары алынат. Маселен:

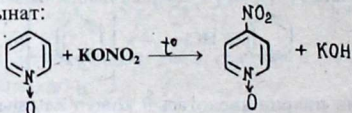


Бул реакция практикада пиридиндин гомологдорун синтездөөдө кеңири колдонулат.

в) Пиридинге уксус кислотасындагы суутектин пероксидин таасир кылуудан анын N-оксиди пайда болот:



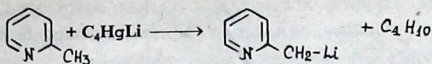
Пиридиндин N-оксиди пиридиндин өзүнө салыштырганда электрофилдик орун алмашуу реакцияларына оңой кирет. Маселен түтөгөн күкүрт кислотасындагы калийдин нитраты, 100°C да пиридиндин N-оксиди менен реакцияга киришинен N-оксид-4-нитропиридин алынат:



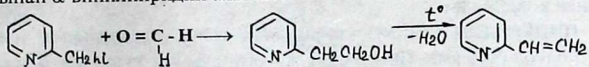
г) Пиридин күкүрт ангидридин кошуп алып, практикада жумшак сульфирлөөчү реагент болгон комплексти ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}\cdot\text{SO}_3$) пайда кылат (фуранды, пирролду ж.б. заттарды сульфирлөөчү реагент).

Пиридин практикада эриткич жана айрым бир органикалык синтездерде катализатор катарында колдонулат.

ПИРИДИНДИН АЙРЫМ БИР ГОМОЛОГДОРУ МЕНЕН ТУУНДУЛАРЫ. Пиридиндин гомологдору болгон α -, β - жана γ -пиколиндер негизинен таш көмүрдүн чайырынын составынан бөлүнүп алынат. α -Пиколин бутиллитий менен реакцияга кирип, метил радикалындагы суутектин атому литий менен орун алмашат:

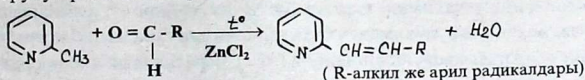


Пайда болгон литийорганикалык бирикменин формальдегид менен реакцияга киришинен карбинол, анын дегидратацияланышынан α -винилпиридин алынат:



α -Винилпиридин бутадиен менен бирдикте полимерлөө реакциясына кирет. Алынган сополимер практикада атайын каучук катарында колдонулат.

α -Пиколин менен γ -пиколин хлордуу цинктин катышуусунда, жогорку температурада, ар түрдүү альдегиддер менен конденсация реакциясына кирип, пиридиндин капталында этилен углеводородунун радикалы бар анын гомологдорун пайда кылат:



β -Пиколин практикада никотин кислотасын синтездөөдө колдонулат.

2-Метил-5-этилпиридинди дегидрирлөөдө 2-метил-5-винилпиридин алынат. Андан каучуктар жана пластмассалар синтезделинет.

Пиридиндин туундуларынын ичинен практикада маанилүүлөрү анын кислоталары.

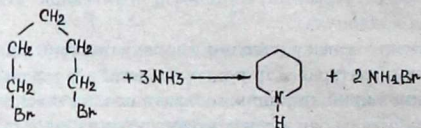
Пиридин карбон кислоталары пиридиндин гомологдорун кычкылдандыруудан алынат. α -Пиридинкарбон кислотасы п и к о л и н кислотасы деп аталып, сууда жакшы эрийт. β -Пиридинкарбон кислотасы н и к о т и н кислотасы деп аталат, анткени ал биринчи жолу никотинди (алкалоид) кычкылдандыруудан алынган. Ал ысык сууда гана эрийт. γ -Пиридинкарбон кислотасы и з о н и к о т и н кислотасы деп аталып, спиртте жана ысык сууда жай эрийт. Бул кислоталардын бардыгы амфотердик мүнөздөгү, бирок негиздүүлүк касиеттери начар кристаллдар.

α -Пиридинкарбон кислотасын ысытууда эле декарбоксилдөө реакциясына кирет. Пиридиндин башка кислоталарын декарбоксилдөө үчүн аларды акиташ менен кошуп ысытуу керек.

Пиперидинкарбон кислоталары татаал эфирлерди, хлорангидриддерди, туздарды, амиддерди ж.б. кислоталардын туундуларын пайда кылат.

Никотин кислотасы жаратылышта жаныбарлардын боорунда, сүттүн составында, буудайдын түйүлдүгүндө кездешет. Анын амиди практикада тери ж.б. ооруларга каршы РР витамини деген ат менен колдонулат.

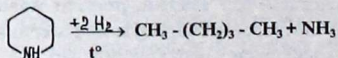
ПИПЕРИДИН ($C_5H_{11}N$) — пиперидинди толук гидрирлөөдөн пайда болгон бирикме. Пиперидин жогорудагы методдордон башка (375-бетти карагыла) 1,5-дибромпентанга аммиакты таасир кылуудан алынат:



Пиперидин кадимки шартта 106°C да кайноочу, аммиактын жыты жыттанган, суу менен бардык көлөмдө аралашуучу түссүз суюктук. Анын касиеттери экинчилик алифатикалык аминдерди кинө окшош. Пиперидинге салыштырганда пиперидин алда канча күчтүү негиз.

Пиперидинге күкүрт кислотасын кошуп ысытуудан анын молекуласында дегидрирлөө реакциясы жүрүп, пиперидин алынат. Ушундай эле процесс никелди жана палладийди катализатор катарында колдонууда да жүрөт.

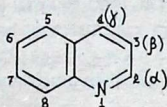
Пиперидин — хромдун оксиди (III), азот кислотасы, кислотанын чөйрөсүндөгү калийдин перманганаты сыяктуу кычкылдандыргычтарга туруктуу бирикме. Ал калыбына келтиргичтерге да туруктуу, бирок катаал шартта, маселен концентрацияланган иоддуу суутек кислотасы менен пиперидинди кошуп ысытууда, анын цикли үзүлүп, аммиак бөлүнүп чыгып, n-пентан пайда болот:



Пиперидиндин ядросу жаратылышта айрым бир алкалоиддердин (пиперидин жана конииндин) составында кездешет.

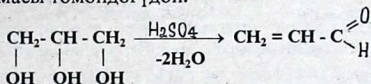
2. ХИНОЛИН

Хинолин — 2,3-бензопиридин (α,β -бензопиридин) же аны нафталиндин молекуласындагы α -СН топтун азоттун атому менен орун алмашкан бирикме сыяктуу кароого болот. Демек анын түзүлүшү, циклдеги атомдордун номерлери менен аттары төмөндөгүдөй:

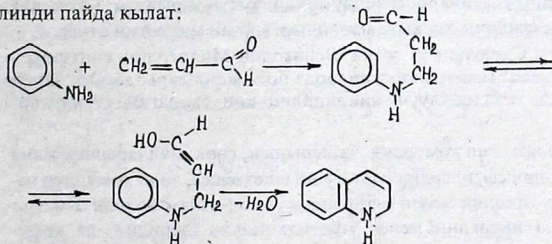


Хинолиндин түзүлүшү синтез жолу жана анын химиялык касиеттерин изилдөө менен далилденген. Алардын ичинен эң негиздүүсү болуп Скраупанын синтези менен хинолинди кычкылдандыруу реакциясы эсептелет.

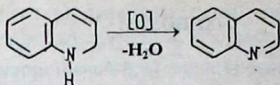
Концентрацияланган күкүрт кислотасынын жана кычкылдандыргычтар катарында нитробензолдун катышуусунда, жогорку температурада, анилиндин глицерин менен конденсацияланышынан хинолиндин алынышы Скраупанын синтези деп аталат. Синтездин схемасы төмөндөгүдөй:



Акролеин анилин менен реакцияга кирип, β -анилинпропион альдегидин, ал суунун молекуласын бөлүп чыгарып, дигидрохинолинди пайда кылат:

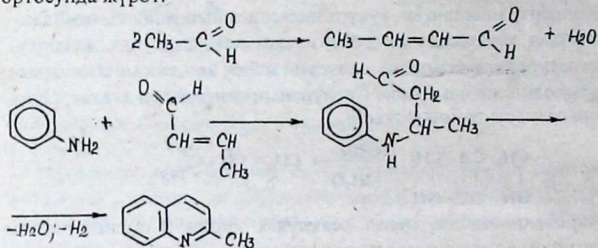


Дигидрохинолиндин нитробензол менен кычкылданышынан хинолин алынат:



Скраупанын синтезинде анилиндин ордуна анын ядросундагы суутектин атому орун алмашкан анилиндин туундуларын колдонуудан, бензолдун ядросундагы циклде орун алмашкан хинолиндин туундулары алынат. Ушул эле синтезде глицеринди ацетальдегидге алмаштыруудан хинальдидин деп аталган α -метилхинолин пайда болот. Бул синтез Дебнердин-Миллердин синтези деп аталат.

Дебнердин-Миллердин синтезинде, ацетальдегид адегенде кротондук конденсация реакциясына кирип, кротон альдегидин пайда кылат да андан ары реакция анилин менен кротон альдегидинин ортосунда жүрөт:



Бул синтезде нитробензолду колдонуунун зарылдыгы жок, анткени альдегиддин өзү кычкылдандыргычтын милдетин аткарат.

Демек, Скраупанын жана Дебнердин-Миллердин синтездеринин жардамы менен өнөр жайларда боёк жана дары-дармек заттар катарында колдонулуучу хинолиндин көп сандаган туундулары алынат.

Хинолин таш көмүрдүн чайырынын, сөөк майларынын жана айрым бир нефтилердин составында кездешсе, таш көмүрдүн чайырында хинолин менен катар анын гомологдору болгон α -метилхинолин (хинальдидин) менен γ -метилхинолин (лепидин) да кездешет.

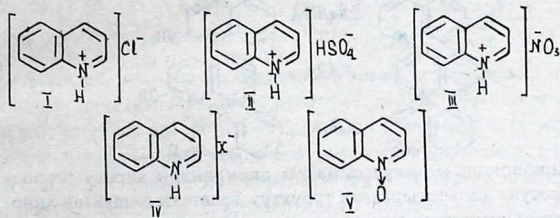
ФИЗИКАЛЫК КАСИЕТТЕРИ. Хинолин кадимки шартта 338°C да кайноочу, пиридин сыяктуу начар жыгттуу, сууда аз эрүүчү, түс-

сүз суюктук.

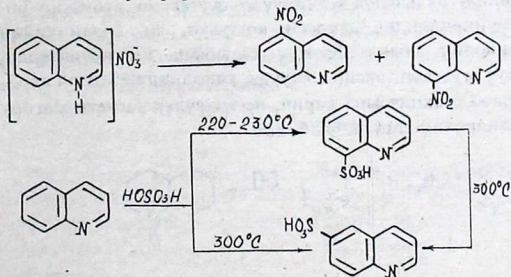
ХИМИЯЛЫК КАСИЕТТЕРИ. Хинолиндин көпчүлүк химиялык касиеттери пиридиндикине окшош. **Ошону** менен катар анын бензол ядросу электрофилдик орун алмашуу реакцияларына да кирет.

Төмөндө хинолинге мүнөздүү болгон айрым бир реакциялар каралган.

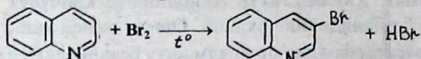
а) Хинолин пиридин сыяктуу күчтүү кислоталар менен гидроклоридди (I), сульфатты (II), нитратты (III), пикратты ж.б. туздарды, галогеналкилдер менен төртүнчүлүк аммоний туздарын (IV), бензоилдин гидропероксиди менен хинолиндин N-оксидин (V) пайда кылат:



б) Электрофилдүү реагенттер көбүнчө хинолиндин бензол ядросундагы 5- жана 8-көмүртек атомдорундагы суутектин атомдору менен орун алмашат. Маселен хинолинди нитрлөөчү аралашма менен нитрлөөдө 5- жана 8-нитрохинолиндердин аралашмасы алынса, 220-230°C да сульфирлөөдө 8-хинолинсульфо кислота алынат да, ал 300°C да 6-хинолинсульфо кислотага изомерленет, б.а. 300°C да сульфирлөөдө 6-хинолинсульфо кислота пайда болот:

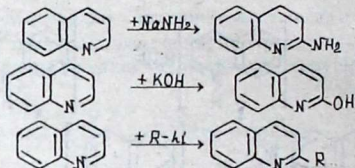


Хинолин күкүрттүү галогендер же 180°C да хлор, же бром менен реакцияга кирип, 3-хлор (бром) хинолинди пайда кылат:

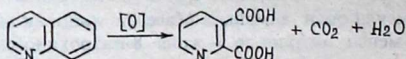


Хинолиндин өзү ацилдөө реакциясына кирбейт, бирок анын 8-көмүртек атомунда электрондук булуттарды өзүн көздөй тарткан атомдордун топтору болсо, ацилдөө реакциясы хинолиндин 5-көмүртек атомунда жүрөт.

в) Хинолиндин молекуласында нуклеофилдик орун алмашуу реакциясы анын пиридин ядросундагы α -көмүртек атомунда жүрүп, α -амин-, α -окси- жана α -алкилхинолиндерди пайда кылат:

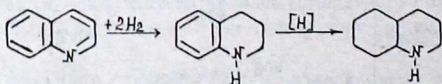


г) Хинолиндин молекуласындагы пиридиндин ядросу бензолдун ядросуна салыштырганда туруктуу келет. Ошондуктан хинолинди хром кислотасы менен кычкылдандырганда α , β -пиридиндикарбон кислотасы пайда болот.



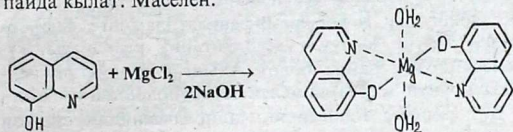
Бул реакция дагы хинолиндин жогоруда келтирилген структурасынын туура экендигин далилдейт.

д) Хинолинди калыбына келтирүүдө суутектин атомдору биринчи иретте пиридиндин ядросуна кошулуп, ди-, андан кийин тетрагидрохинолин алынат. Күчтүү калыбына келтиргичтерди, маселен иоддуу суутекти таасир кылууда, хинолиндин бензол ядросу да гидрилөө реакциясына кирип, негиздүүлүк касиети жогору болгон декагидрохинолин пайда болот:



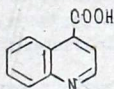
Хинолиндин туундуларынын ичинен практикада маанилүүлөрү болуп 8-оксихинолин жана α -фенилцинхонин кислотасы эсептелет.

8-Хинолинсульфо кислотасын щелочтор менен балкытып эригүүдөн 8-оксихинолин же оксин алынат. Ал 75°C да балкып эрип, 266°C да кайноочу кристалл. Оксин айрым бир металлдардын (маселен Mg, Al, Zn, Co) иондору менен сууда эрибеген хелаттарды пайда кылат. Маселен:



Мындай реакция аналитикалык химияда магнийдин, алюминийдин, цинктин иондоруна сапаттык анализ жүргүзүүдө колдонулса, ушундай эле хелаттык бирикме кобальттын иону менен да пайда болуп, медицинада ичеги ооруларды дарылоодо колдонулат, анткени кобальттын иону ар түрдүү жугуштуу бактериялар менен байланышып, алардын жашоо шартына жана өнүгүшүнө тоскоолдук кылат.

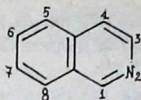
Цинхонин алкалоидин перманганат же азот кислотасы менен кычкылдандыруудан цинхонин кислотасы алынат. Анын түзүлүшү:



α -Фенилцинхонин кислотасы же цинхофен медицинада атофан деген ат менен муун жана безгек ооруларына каршы дары-дармек зат катарында колдонулат. Цинхофен ачуу даамдуу, сууда начар эрүүчү, сары түстөгү порошок.

3. ИЗОХИНОЛИН

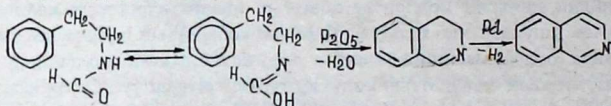
Изохинолин хинолин сыяктуу бензол менен пиридиндин конденсацияланышынан пайда болгон бирикме, бирок андан айырмаланып, пиридиндин β - жана γ -көмүртек атомдору бензолдун молекуласы менен конденсацияланган. Натыйжада анын түзүлүшү төмөндөгүдөй:



Изохиолинди нафталиндин молекуласындагы β -СН топтун азоттун атому менен орун алмашкан бирикме сыяктуу кароого болот. Изохиолиндин структурасы айрым синтездер жана анын химиялык касиеттерин изилдөө менен далилденген.

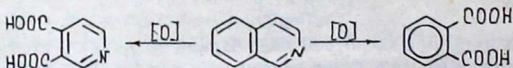
Кайнаган ксилолдогу N-формил- β -фенилэтиламинге фосфордун ангидридин таасир кылууда дегидратация реакциясы жүрүп, дигидроизохиолин пайда болот. Алынган продуктуну палладий катализаторунун жардамы менен дегидрирлөөдөн изохиолин алынат. Бул процесс Бишлердин-Напиральскийдин синтези деп аталат.

Синтездин схемасы:



Бишлердин-Напиральскийдин синтезинде N-формилдин ордуна башка N-ацилдерди колдонууда изохиолиндин гомологдору алынат.

Изохиолинди перманганат менен кычкылдандыруудан анын бензол жана пиридин ядролору бузулуп, фтал кислотасы менен цинхомерон кислотасынын аралашмасы пайда болот:



Демек, Бишлердин-Напиральскийдин синтези жана изохиолинди кычкылдандыруу реакциясы жогоруда келтирилген изохиолиндин структурасынын тууралыгын далилдейт.

Изохиолин негизинен таш көмүрдүн чайырынан жана анча көп эмес санда 236-280°C да кайноочу айрым бир нефтилердин фракциясынын составынан бөлүнүп алынат. Изохиолин кадимки шартта 24°C да балкып эрип, 243°C да кайноочу, бензальдегиддин жыты жыттанган түссүз кристалл.

Изохиолиндин негиздүүлүк касиети хиолиндикинен жогору.

Анын химиялык касиеттери хинолиндикине окшош болуп, электрофилдик жана нуклеофилдик орун алмашуу реакцияларына кирип, галогеналкилдер менен төртүнчүлүк аммоний туздарын пайда кылат.

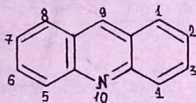
Изохинолиндин молекуласында электрофилдик орун алмашуу (нитрлөө, сульфирлөө реакциялары) катаал шартта, анын бензол ядросунда жүрөт. Реакциянын натыйжасында 5-нитроизохинолин жана 5-изохинолинсульфокислоталар пайда болот.

Изохинолиндин молекуласында нуклеофилдик орун алмашуу реакциясы, тескерисинче алда-канча оңой анын пиридин ядросунда жүрөт. Маселен изохинолинди натрийдин амиди менен ысытуудан 1-аминизохинолин (А.Чичибабин), изохинолинге калийдин жегичин таасир кылуудан 1-оксиизохинолин, магний жана литий органикалык бирикмелерди таасир кылуудан (150°C да) 1-алкил изохинолиндер алынат.

Изохинолиндин жана анын гидрирленген ядросу папаверин, морфин, кодеин, героин сыяктуу алкалоиддердин составында кездешет.

4. АКРИДИН

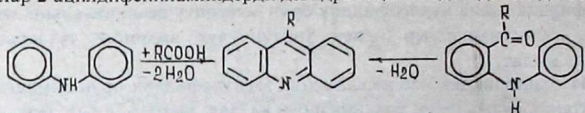
Акридинди антрацендин молекуласындагы мезо-СН топту азоттуу гетеромаван орун алмаштырган бирикме сыяктуу кароого болот, б.а. ал дибензопиридин болуп, анын түзүлүшү жана цикледеги атомдордун номерлери төмөндөгүдөй:



Акридин өтө аз санда таш көмүрдүн чайырынын составында кездешет. Ал практикада синтетикалык жолдор менен алынат. Аларга төмөнкүлөр тиешелүү:

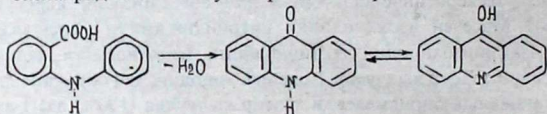
а) Акридинди жана анын гомологдорун синтездөөнүн жалпы методу болуп, дифениламинди карбон кислотасы менен кошуп ысытуу эсептелет. Дифениламин менен кумурска кислотасынан акридин алынса, хлордуу цинктин катышуусунда кумурска кислотасынан башка кислоталар менен дифениламинден 9-көмүртектин атомундагы суутектин атому алкил радикалдары менен орун алмашкан акридиндин гомологдору алынат. Ушундай эле продукту-

лар 2-ацилдифениламиндерди дегидратациялоодон да пайда болот:

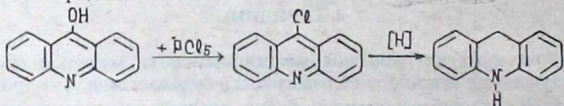


(Бул реакцияларда R=H же алкил радикалдары)

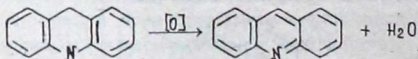
б) N-Фенилантранил кислотасы күкүрт же фосфор кислотасынын катышуусунда циклденип, акридонду пайда кылат. Акридон 9-оксиакридин менен таутомериядагы бирикме:



Акридондун таутомери болгон 9-оксиакридиндин PCl_5 же POCl_3 менен реакцияга киришинен 3-хлоракридин, аны Ренейдин никелинин жардамы менен калыбына келтирүүдөн 9,10-дигидроакридин же акридан алынат:

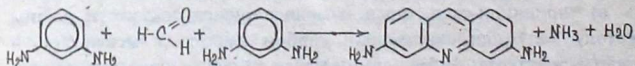


Акридан абадагы кычкылтек менен акридинге чейин кычкылданат:



Ушул эле процессте пайда болгон акридонду, цинктин чаңы менен буулантып айдоодон ал акридинге чейин калыбына келет.

в) м-Фенилендиаминдин кумурска кислотасы же формальдегид менен конденсацияланышынан 3,6-диаминакридин алынат:



Акридин 111°C да балкып эрип, $345-346^\circ\text{C}$ да кайноочу, сууда жана спиртте жакшы эрип, суунун буусу менен бууланып учуучу, мүнөздүү жыты бар сары түстөгү кристалл. Ал адамдын терисин жаңа дем алуу органдарын дүүлүктүргөндүктөн “акридин” деген

ат алган (латындын “асер” — “жегич” деген сөзүнөн алынган).

Акридиндин негиздүүлүк касиети хинолиндикинен төмөн болуп, күчтүү кислоталар жана галогеналкилдер менен акридин туздарын пайда кылат.

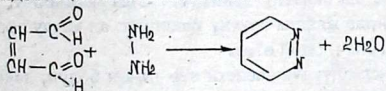
Акридиндин ядросундагы 3- жана 6-көмүртектин атомдоруна ауксохром топторун киргизүүдөн (-NH₂ же -OH), акридин боёктору деп аталган түстүү заттар алынат. Алардын айрым бирлери безгек жана дизентерия ооруларын дарылоочу препараттар болуп эсептелет.

Г. ЭКИ ГЕТЕРОАТОМДУУ АЛТЫ МҮЧӨЛҮҮ ГЕТЕРОЦИКЛДҮҮ БИРИКМЕЛЕР

Эки гетероатомдуу алты мүчөлүү гетероциклдүү бирикмелердин практикада маанилүүлөрү — циклде эки азоттун атомдору бар бирикмелер. Мындай бирикмелер жалпысынан д и а з и н д е р деп аталып, аларга 1,2-диазин же пиридазин, 1,3-диазин же пиримидин жана 1,4-диазин же пиазин тиешелүү:



Пиридазин (1,2-диазин) жаратылышта эркин түрүндө кездешпейт. Ал синтетикалык жол менен малеиндальдегиддин гидразин менен конденсацияланышынан алынат:

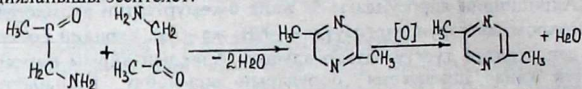


Пиридазин кадимки шартта — 6,4°С да балкып эрип, 207°С да кайноочу, суу менен бардык көлөмдө аралашуучу, түссүз суюктук. Ал начар, бирок пиримидин менен пиазинден күчтүү негиз.

Пиридазиндин цикли кычкылдандыргычтарга өтө туруктуу. Пиридазиндин цикли бар кээ бир бирикмелери практикада, маселен айрым өсүмдүктөргө (отоо чөптөргө) ингибитор катарында колдонулат.

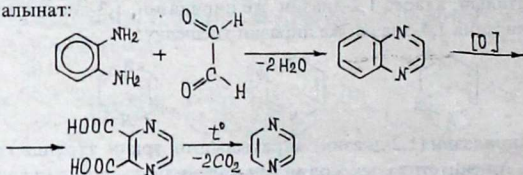
Пиазин (1,4-диазин) дагы эркин түрүндө жаратылышта кездешпейт, бирок анын айрым туундулары жаратылышта кездешет. Ал практикада синтетикалык жолдор менен алынат.

Пиразинди синтездөөнүн жалпы методу болуп, кычкылдан-дыруучу реагенттердин чөйрөсүндө, щелочтордун эритмесиндеги α -аминальдегиддердин же α -аминкетондордун автоконденсацияланышы эсептелет:



Пайда болгон 2,5-диметилпиразинди этияттык менен кычкылдан-дыруудан пиразиндикарбон кислотасы, аны декарбоксилдөөдөн пиразин алынат (конденсация реакциясында α -аминкетондун ордуна α -аминальдегидди колдонулса, пиразиндин пайда болоору көрүнүп турат).

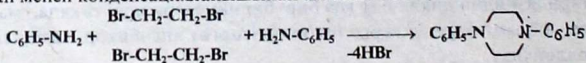
о-Фенилендиаминдин глиоксаль менен конденсацияланышынан бензопиразин пайда болот. Бензопиразинди кычкылдан-дыруудан пиразиндикарбон кислотасы, аны декарбоксилдөөдөн пиразин алынат:



Пиразин 53°C да балкып эрип, 118°C да кайноочу, сууда, спиртте жана эфирде жакшы эрүүчү кристалл; ал катуу абалынан буу абалына (возгонка) оной өтөт.

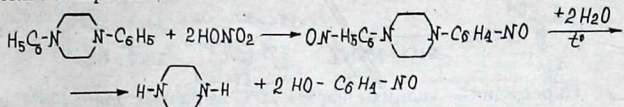
Пиразиндин негиздүүлүк касиети өтө төмөн болуп, лакмус кагазынын түсүн көккө өзгөртө албайт.

Пиразиндин туундуларынын ичинен негиздүүсү — гексагидропиразин же пиперазин. Ал спирттеги натрий менен пиразинди калыбына келтирүүдөн же андан да онойураак анилиндин дибромэтан менен конденсацияланышынан алынат. Реакциянын схемасы:



Алынган 1,4-дифенилпиперазин үчүнчүлүк ароматикалык аминдер сыяктуу азоттуу кислота менен реакцияга кирип, анын п,п'-динитрозо туундусун пайда кылат. Аны натрийдин жегичи менен кайнатканда ал пиперазин менен эки молекула п-нитрозофе-

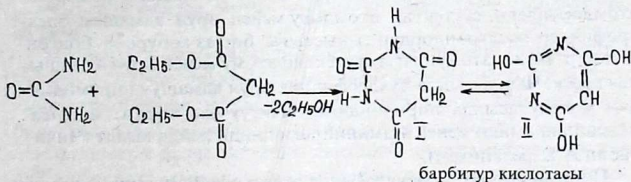
нолго ажырайт:



Пиперазин экинчилик алифатикалык диаминдер сыяктуу күчтүү негиздүүлүк касиетке ээ. Ал муун ооруларын дарылоодо колдонулуучу дары-дармек заттарга тиешелүү.

Жогорудагы диазиндердин ичинен практикада эң маанилүүсү пириимидин (1,3-диазин), анткени пириимидиндин ядросу жана анын көптөгөн туундулары биологиялык негиздүү продуктулар болгон нуклеин кислоталарынын, витаминдердин, коэнзимдердин составында кездешет. Пириимидиндин көп сандаган синтетикалык туундулары практикада дары-дармек заттар катарында колдонулат.

Пириимидин синтетикалык жол менен өзүнүн туундусу болгон барбитур кислотасынан же 2,4,6-триоксипириимидинден алынса, ал кислота өз учурунда төмөндөгүдөй схемада мочевина менен малон эфиринен алынат:

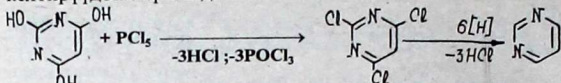


Барбитур кислотасы малон кислотасынын циклдүү уреиди болгондуктан, ал малонилмочевина деп да аталат. Барбитур кислотасы уксус кислотасынан 5-6 эсе күчтүү кислота. Ал жылуу сууда жакшы, муздак сууда начар эрийт. Аны ысытууда, ал балкып эрүү температурасына жетпей ажырап кетет.

Барбитур кислотасын щелочтордун жардамы менен гидролиздөөдөн малон кислотасы, көмүртектин кош оксиди жана аммиак алынат. Бул процесс барбитур кислотасынын ароматтуулук касиети жок экендигин далилдейт.

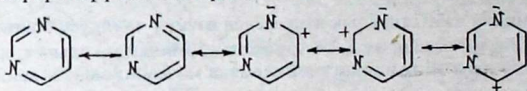
Барбитур кислотасынын енолдук формасынын (II) PCl_5 менен реакцияга киришинен 2,4,6-трихлорпириимидин, аны калыбына

келтирүүдөн пиримидин алынат:



Пиримидин — кадимки шартта 22°C да балкып эрип, 124°C да кайноочу, сууда жакшы эрүүчү, түссүз кристалл. Ал начар негиздүүлүк касиетке ээ.

Пиримидиндин молекуласындагы азоттун атомунун электр терстиги жогору болгондуктан, алар циклдеги электрондук булуттарды өздөрүн көздөй тартып, пиридинге салыштырганда пиримидиндин ядросундагы көмүртектердин атомдорундагы электрондордун тыкыстыгын алда канча азайтат; айрыкча анын молекуласындагы 2-, 4- жана 6-көмүртектердин атомдорундагы электрондордун тыкыстыгы аз болуп, циклдеги электрондордун атомдорго бөлүнүштөрү төмөндөгүдөй:

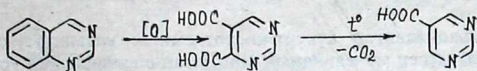


Демек, нуклеофилдер пиримидиндин 2-, 4- жана 6-көмүртек атомдорундагы суутектин атомдору менен орун алмашса, электрофилдер электрондордун тыкыстыгы бир аз көбүрөөк болгон 5-көмүртектин атомундагы суутектин атому менен орун алмашышы керек. Чындыгында нуклеофилдик орун алмашуу пиримидиндин молекуласында пиридиндики сыяктуу эле жүрүп, маселен натрийдин амиди менен 4-аминпиримидинди пайда кылат (Чичибабин А.Е. реакциясы).

Пиримидиндин молекуласында электрофилдик орун алмашуу реакциясы пиридиндин молекуласындагы электрофилдик орун алмашуу реакцияларынан алда канча жай жана өтө катаал шартта жүрөт. Маселен пиримидиндин ядросунда амин же гидроксид тобу бар болгон учурда гана аны нитрлөөгө жана галогендөөгө болот.

Пиримидиндин ядросу кычкылдандыргычтарга өтө туруктуу. Маселен алкилпиридиндерди кычкылдандыруудан анын алкил радикалдары кычкылданып, пиримидинкарбон кислоталары пайда болот. Ал эми бензопиримидинди (хиназолинди) кычкылдандырууда пиримидин ядросу өзгөрүүсүз калып, бензол ядросу кычкылданып, пиримидин -4,5-дикарбон кислотасы, анын декар-

боксилдөө реакциясына киришинен пиримидин-5-карбон кислотасы алынат:

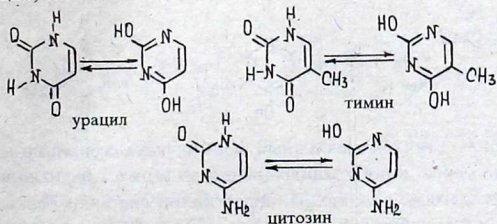


Пиримидиндин ядросундагы 2-, 4- жана 6-көмүртекттердин атомдорундагы суутектин атому менен орун алмашкан галогендер (хлор, бром) алкил, алкокси, тиокси сыяктуу атомдор менен атомдордун топтору, 5-көмүртектин атомундагы суутектин атому менен орун алмашкан атомдор менен атомдордун топторуна салыштырганда ар түрдүү реакцияларга алда канча жөндөмдүү болот. Маселен пиримидиндин 2-, 4- же 6-көмүртект атомдорунда метил радикалы болсо, алар ар түрдүү альдегиддер менен α - жана γ -пиколиндер сыяктуу эле конденсация реакциясына (321-бетти карагыла) кирет.

Пиримидиндин 2-, 4- же 6-көмүртект атомдорунда хлордун атому бар хлорпиримидиндер о- жана п-хлорнитробензолдордун хлор атомдору сыяктуу нуклеофилдик орун алмашуу реакцияларына гана (маселен гидролиз жана аммонолиз) кирбестен, ароматикалык углеводороддор менен Фриделдин-Крафтстын реакциясына да кирет.

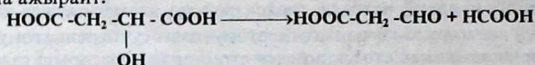
Молекулада пиримидиндин ядросу бар органикалык бирикмелердин ичинен практикада маанилүүлөрү оксипиримидиндер, аминпиримидиндер, пурин жана анын туундулары. Төмөндө ушул бирикмелердин айрым бирлерине кыскача токтолобуз.

Организмде белок заттарды синтездөө программасын түзүүчү нуклеин кислоталарын гидролиздөөдөн, таутомердик формадан турушкан пиримидиндин окси- жана амин- туундулары болгон урацил, тимин жана цитозин алынат. Алардын түзүлүшү:

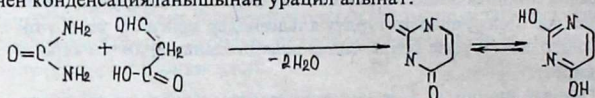


Бул бирикмелер пиримидин негиздери деп аталып, төмөндөгүдөй өтө жөнөкөй синтетикалык жолдор менен да алынат:

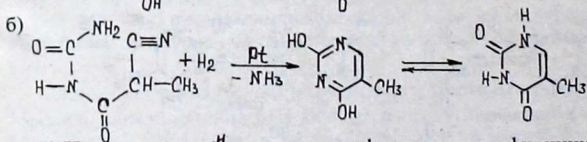
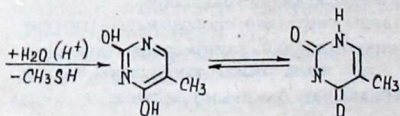
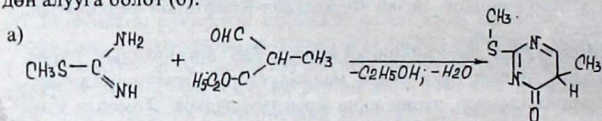
1) Концентрацияланган күкүрт кислотасынын катышуусунда алма кислотасы менен мочевинын конденсацияланышынан урацилди синтездеп алууга болот. Адегенде алма кислотасы күкүрт кислотасынын таасири менен формилуксус жана кумурска кислотасына ажырайт:



Жаныдан пайда болгон формилуксус кислотасынын мочевина менен конденсацияланышынан урацил алынат:

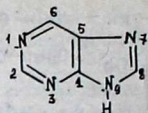


2) Тиминди s-метилтиомочевинанын 2-формилпропион кислотасынын этил эфири менен конденсацияланышынан (а) же платинанын жардамы менен метилцианацетилмочевинаны гидрирлөөдөн алууга болот (б):



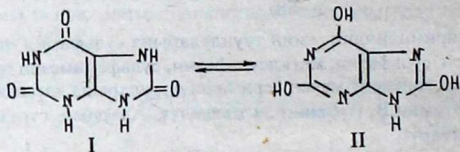
3) Цитозин s-этилтиомочевинанын формилуксус эфиринин натрий еноляты менен конденсацияланышынан (а) же 2,6-дихлорпиримидиндин адегенде аммолиз, андан кийин гидролиз реакциясына киришинен алынат (б):

дордун номерлери төмөндөгүдөй:

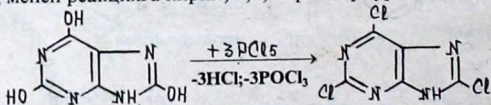


Пурин — кадимки шартта 246°С да балкып эрүүчү кристалл. Ал начар негиздүүлүк, ошол эле учурда анын N-H тобу начар кислоталык касиетке ээ, натыйжада пурин кислоталар менен да, жегич щелочтор менен да оңой гидролиз реакциясына кирүүчү туздарды пайда кылат.

Пуриндин айрым бир окси-жана амин-туундулары пиримидин негиздери сыяктуу эле нуклеин кислоталарынын составында кездешип, алардын гидролизденишинен алынса, айрым бирлери (негизинен оксотуундулары) кээ бир алкалоиддердин негизги бөлүкчөлөрү болуп эсептелет. Пуриндин мындай туундуларын синтетикалык жолдор менен да алууга болот. Аларды синтездеп алуудагы баштапкы продукт — заара кислотасы. Заара кислотасы кадимки шартта кето-енолдук таутомериядан турган бигетероциклдүү бирикме:

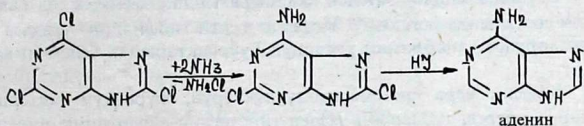
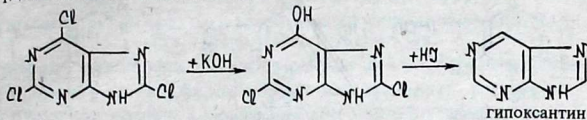


Заара кислотасынын енолдук формасы (II) же 2,6,8-триоксипурин PCl_5 менен реакцияга кирип, 2,6,8-трихлорпуринди пайда кылат:

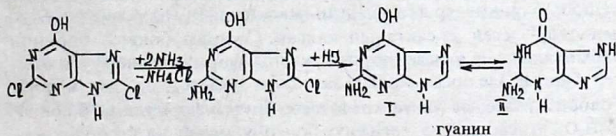
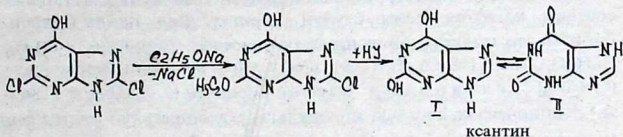


2,6,8-Трихлорпуриндин молекуласындагы хлордун атомдорунун нуклеофилдик орун алмашуу реакцияларына кирүү жөндөмдүүлүктөрү ар башкача болуп, төмөндөгүдөй катарда жогорулайт: $8 < 2 < 6$, натыйжада 100°С да ага щелочторду жана аммиакты таасир кылуудан 6-окси-2,8-дихлорпурин менен 6-амин-2,8-дихлорпурин пайда болуп, аларды иоддуу суутек менен калыбына келти-

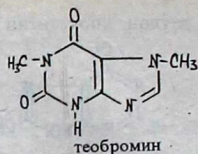
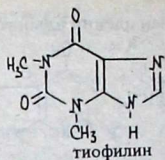
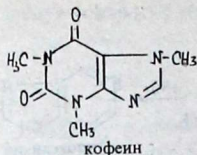
рүүдөн гипоксантин менен аденин алынат:



Реакциянын биринчи баскычында пайда болгон 6-окси-2,8-дихлорпуринге, катаал шартта күчтүү нуклеофилдерди таасир кылууда, маселен этилатнатрий менен аммиакты, 2-көмүртектин атомундагы хлордун атому этокси- жана амин-тобу менен орун алмашат. Аларды иоддуу суутек менен калыбына келтирүүдөн ксантин жана гуанин деген пуриндин эки туундусу пайда болот:



Жогорудагы заара кислотасынан синтезделинип алынган аденин менен гуанин пиримидин негиздери менен катар (335-бетти карагыла), организмде тукум куучу белокторду синтездөөгө шарт түзүүчү нуклеин кислоталарынын составында кездешсе, азоттун атомдору алкилденген (метилденген) ксантиндер (ксантиндин кето-таутомери, II) кофеин, тиофиллин (эуфиллин) жана теобромин алкалоиддер болуп эсептелет. Алардын түзүлүшү:



Бул алкалоиддер чайдын жалбырагында, кофеин жана какао-нун составында кездешет. Кофеин менен тиофиллин чайдын күкүмдөрүнөн, тиобромин какао-нун буурчактарынан бөлүнүп алынат.

Кофеин нерв системасын дүүлүктүрүп, жүрөктүн иштешине жардам берсе, тиофиллин менен тиобромин гипертония оорусуна каршы дары-дармек зат катарында колдонулат.

XIV БӨЛҮМ

УГЛЕВОДДОР

Бул класска тиешелүү болгон биринчи изилденген заттардын составы көмүртек менен суунун биригүүсүнөн пайда болгон бирикмелер сыяктуу болгондуктан [маселен: $C_6H_{12}O_6$ ($6C + 6H_2O$), $C_{12}H_{22}O_{11}$ ($12C + 11H_2O$), $(C_6H_{10}O_5)_n$ ($6C + 5H_2O$) же жалпы формуласы $(C \cdot H_2O)_n$] “углеводдор” деген ат берилген (К.Э.Шмидт, 1844-ж.). Кийинчерээк, составы жогорудагы углеводдордун жалпы формуласына туура келбеген, ал эми касиеттери боюнча углеводдорго окшош бирикмелер да табылган (маселен, $C_6H_{12}O_5$). Алар үчүн “углеводдор” деген ат сакталып калган. Составы боюнча биринчи кабыл алынган углеводдордун жалпы формуласына туура келген бардык эле органикалык заттарды “углеводдор” деп атоого болбойт. Маселен уксус кислотасы брутто-формуласы боюнча $(C_2H_4O_2)$ углеводдорго тиешелүү болгону менен ал түзүлүшү жана касиеттери боюнча “углеводдор” деп аталган заттардан өтө айырмаланып турат. Демек, углеводдор — өзгөчө түзүлүшкө жана өзгөчө касиеттерге ээ болгон органикалык заттардын классы. Аларга жаратылышта көп кездешүүчү жана кенен тараган ар түрдүү канттар, крахмал, целлюлоза сыяктуу заттар тиешелүү.

Жаратылышта углеводдор жаныбарлардын составында кездешип, өсүмдүктөрдүн негизин түзөт.

Өсүмдүктөрдүн составындагы углеводдор күн нурунун таасири менен көмүртектин кош оксидинен жана суудан синтезделинет:



Мындай синтез фотосинтез деп аталат. Фотосинтездин механизми өтө татаал, бирок жашыл өсүмдүктөрдүн составындагы пигмент хлорофилл-а фотосинтездин биринчи процесстеринде катализатордун милдетин аткара тургандыгы толук белгилүү.

Углеводдор түзүлүштөрү жана касиеттери боюнча моносахариддер, олигосахариддер жана полисахариддер болуп үчкө бөлүнөт.

А. МОНОСАХАРИДДЕР

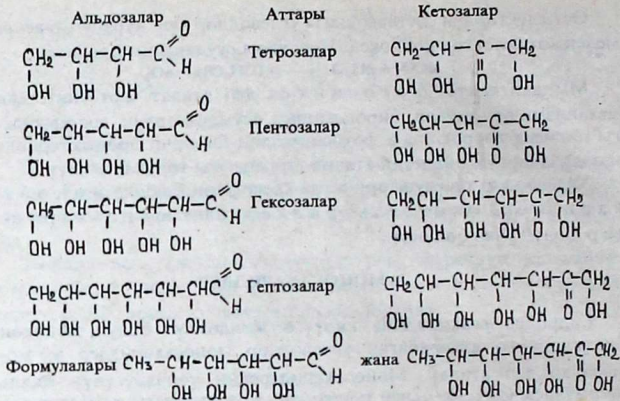
Гидролиз реакциясына кирүүгө жөндөмсүз болуп, жөнөкөй бөлүкчөлөргө ажырабаган углеводдор моносахариддер же монозалар деп аталат. Моносахариддердин көпчүлүгүнүн жалпы формуласы $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_n$ менен туюнтулуп, молекуладагы көмүртектин атомдорунун саны кычкылтектин атомдорунун санына барабар.

Химиялык жаратылыштары боюнча моносахариддер полиоксиальдегиддер менен полиоксикетондорго тиешелүү болуп (I бөлүк, 313-315-беттерди карагыла), алардын молекулаларындагы карбонил тобу гидроксид топтору менен жанаша жайланышып, биринчиси (полиоксальдегиддер) альдозалар, экинчиси (полиоксикетондор) кетозалар деп аталат. Молекулада бирдей сандагы көмүртектин жана кычкылтектин атомдору бар альдозалар менен кетозалар бири-бирине изомерлер.

Оксиальдегиддер менен оксикетондордун эң жөнөкөйлөрү бол-

гон гликол альдегиди $(\text{CH}_2 - \overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}})$, глицерин альдегиди $(\text{CH}_2 - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} - \overset{\text{H}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}})$ жана диоксиацетон $(\text{CH}_2 - \overset{\text{O}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}} - \underset{\text{OH}}{\text{CH}_2})$ составы жана түзүлүштөрү боюн-

ча формалдуу түрдө гана альдозалар менен кетозага тиешелүү, бирок бул бирикмелер практика жүзүндө моносахариддер деп эсептелбейт. Демек, альдозалар менен кетозаларга (моносахариддерге) молекулада төрттөн кем эмес көмүртектин жана кычкылтектин атомдору бар полиоксиальдегиддер менен полиоксикетондор тиешелүү болуп, молекуладагы кычкылтектердин санына жараша алар тетрозаларга, пентозаларга, гексозаларга бөлүнөт. Алардын түзүлүштөрү:

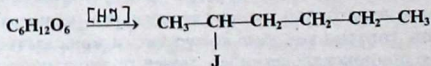


болгон моносахариддердин составында алтыдан көмүртектин атомдору болсо дагы алар гексозалар деп аталбастан метилпентозалар деп аталат, анткени бул бирикмелердин составында бештен кычкылтектин атомдору бар.

Тетрозалар жаратылышта кездешпейт. Гептозалар кээ бир биологиялык процесстерде аралык продуктулар болуп эсептелет. Пентозалар, айрыкча гексозалар жаратылышта эркин түрүндө жана башка заттар менен байланышкан түрдө эң көп тараган.

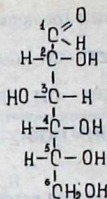
МОНОСАХАРИДДЕРДИН ТҮЗҮЛҮШТӨРҮ. Моносахариддердин практикада маанилүүлөрү гексозалар, алардын ичинде глюкоза менен фруктоза. Глюкоза түзүлүшү боюнча альдозага, фруктоза кетозага тиешелүү. Алардын түзүлүшү айрым бир химиялык реакциялардын жардамы менен далилденген. Алар төмөнкү реакциялар:

а) Глюкоза менен фруктозаны иоддуу суутек менен калыбына келтирүүдөн, экөөнөн тең 2-иодгексан алынат:

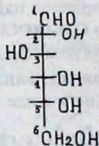


Демек, глюкоза да, фруктоза да тармакташкан эмес.

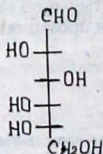
б) Глюкоза менен фруктозаны жумшак шартта кычкылдандырганда глюкозадан глюкон кислотасы, фруктозадан козу кулак кис-



Бул формуланы жөнөкөйлөтүп, төмөндөгүдөй жазууга болот:

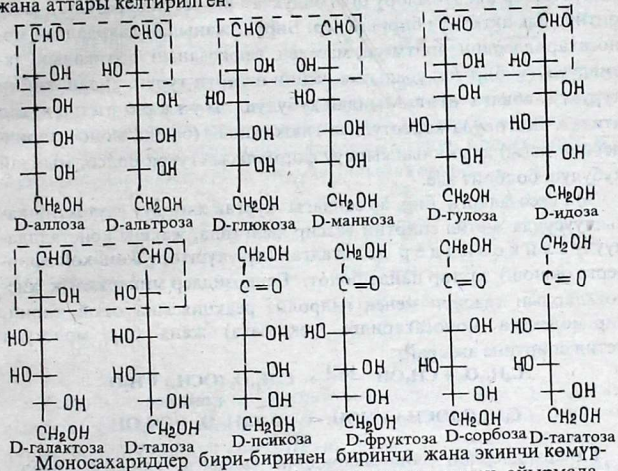


Бардык моносахариддер D- жана L-катарында болуп, экиге бөлүнөт. Мындай бөлүү алардын уюлданган жарыктын тегиздигин оңго жана солго айландыруулары менен эч байланышы жок [оңго айландыруу (+) же d-, солго айландыруу (-) же l-белгилери менен белгиленет]. Эгерде моносахариддердин эң төмөнкү асимметриялуу көмүртектин атомундагы гидроксид тобу проекциялык формуланын оң жагында жайланышса D-катарындагы, сол жагында жайланышса L-катарындагы моносахариддер деп кабыл алынган. Демек, жогорудагы Э.Фишер конфигурациясын аныктаган глюкоза D (+)-глюкозага тиешелүү болсо, анын антиподу болгон L-катарындагы (-)-глюкозанын түзүлүшү төмөндөгүдөй:



Альдогексозалардын он алты, кетогексозалардын сегиз стереоизомерлери бар экендигине жогоруда токтолгонбуз. Азыркы күндө алардын бардыгы белгилүү. Альдогексозалардын стереоизомерлеринин сегизи D-катарындагы, сегизи L-катарындагы, кетогексозалардын стереоизомерлеринин төртөө D-катарындагы, төртөө L-катарындагы моносахариддерге тиешелүү. Төмөндө D-ката-

рындагы альдогексозалар менен кетогексозалардын формулалары жана аттары келтирилген:



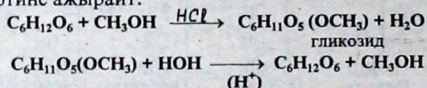
Моносахариддер бири-биринен биринчи жана экинчи көмүртектердин атомдорундагы конфигурациялары менен айырмаланып, калган конфигурациялары окшош болсо, алар э п и м е р л е р деп аталат. Жогоруда келтирилген D-катарындагы гексозаларда D-аллоза, D-альтроза жана D-псигоза, D-глюкоза, D-манноза жана D-фруктоза, D-гулоза, D-идоза жана D-сорбоза, D-галактоза, D-талоза жана D-тагатоза бири-бири менен эпимерлер болуп эсептелет (жогорудагы альдогексозалардын формаларында эпимерлер квадраттык кашаага алынган).

Моносахариддердин касиеттерин толук изилдөөдө алардын ачык чынжырлуу формулаларынын жетишпеген жактары бар экендиги аныкталган. Аларга төмөнкүлөр тиешелүү:

а) Гексозалардын составында карбонил топтору болгондуктан, алар натрийдин бисульфитин кошуп алуулары керек эле, бирок мындай реакция жүрбөйт. Кадимки шартта фуксиндин күкүрттүү кислотадагы эритмеси (фуксинкүкүрттүү кислота) альдегиддерге мүнөздүү реактив болгондуктан глюкоза анын өңүн өзгөртүү керек эле. Чындыгында глюкоза (башка альдозалар дагы) фуксинкүкүрттүү кислотанын өңүн өзгөртпөйт.

б) Гексозалардын молекулаларында бир нече асимметриялуу көмүртектердин атомдору болгондуктан (43-бетти карагыла), алар оптикалык активдүү бирикмелер. Бирок, жаңыдан даярдалган моносахариддердин эритмеси, маселен глюкозанын оптикалык активдүүлүгү бир топ убакытка чейин өзгөрүп туруп, андан кийин туруктуу абалга өтөт. Мындай кубулуш м у т а р о т а ц и я деп аталат. Жогоруда көрсөтүлгөн глюкозанын (башка моносахариддердин дагы) ачык чынжырлуу формуласы туура болсо, мындай кубулуш болбойт эле.

в) Гексозаларга бир аз сандагы кургак хлордуу суутектин катышуусунда метил спиртин таасир кылганда, жакшы кристаллдануучу г л и к о з и д д е р деп аталган (түзүлүштөрү жөнөкөй эфирлерге окшош) заттар пайда болот. Гликозиддер минералдык кислоталардын таасири менен гидролиз реакциясына оңой кирип, бир молекула моносахаридге (гексозага) жана бир молекула метил спиртине ажырайт:

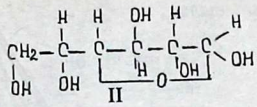
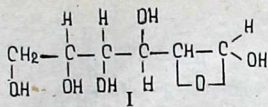


Гликозиддердин моносахариддик калдыгы глюкоза болсо, алар гликозиддер, фруктоза болсо фруктозиддер, галактоза болсо галактозиддер деп аталат.

Гексозалардын ачык чынжырлуу формаларындагы беш гидроксид топторунун реакцияга кирүү жөндөмдүүлүктөрү бирдей жана алар кургак хлордуу суутектин катышуусунда метил спирти менен реакцияга кирбейт. Демек, гексозалардын метил спирти менен гликозиддерди пайда кылуу реакциясы, алардын молекулаларында ачык чынжырлуу формаларындагы гидроксид топторунан касиеттери боюнча айырмаланган, дагы бир жарым ацеталдык же гликозиддик гидроксид тобу бар деп ойлоого болот.

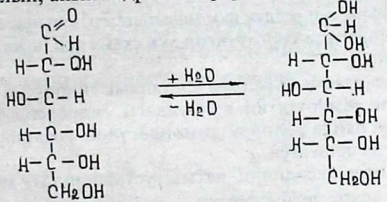
Бул фактылардын бардыгы (а,б,в) гексозалардын ачык чынжырлуу формаларынан башка, алар таутомердик абалдагы жарым ацеталдык (гликозиддик) гидроксид тобу бар циклдүү формалардан тураарын далилдейт.

Глюкозанын циклдүү формасын биринчи жолу 1870-жылы А.А.Колли (α -оксид, I), андан кийин 1883-жылы Б.Толленс (γ -оксид, II) сунуш кылышкан:

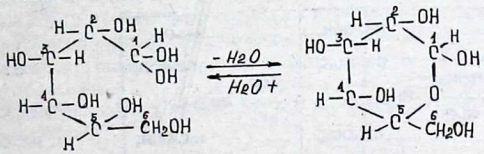


Моносахариддердин ациклдүү формаларынан башка, алардын циклдүү формаларынын бар экендигин (биринчи иретте глюкозанын) төмөндөгүдөй ой жүгүртүүлөр менен далилдөөгө болот:

а) Глюкозанын альдегиддик формасы суунун молекуласын кошуп алып, анын гидраттык формасын пайда кылат:



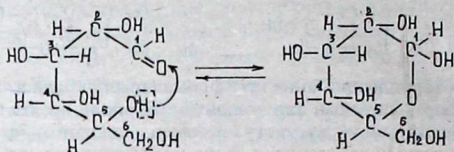
Мейкиндикте глюкозанын ачык чынжырлуу гидраттык формасындагы көмүртектин атомдору түз сызыктуу болбой, ийилген түрдө болуп, биринчи көмүртектин атому төртүнчү, көбүнчө бешинчи көмүртектин атомуна жакын жайланышып, ушул көмүртектин атомдорундагы гидроксид топторунан суунун молекуласы бөлүнүп чыгып, глюкозанын алты (же беш) мүчөлүү циклдүү формасы пайда болот:



Глюкозанын ачык чынжырлуу формасынын циклдүү формасына өтүү төмөндөгүдөй башка механизм менен да жүрүшү мүмкүн:

б) Мейкиндикте глюкозанын ачык чынжырлуу формасындагы альдегид тобу молекуладагы бешинчи (төртүнчү) көмүртектин атомуна жакын жайланышкандыктан, альдегиддердин химиялык касиеттеринде көрсөтүлгөндөй (I бөлүк, 194-195-беттерди карагыла) карбонил тобу бешинчи (төртүнчү) көмүртектин атомундагы гидроксид тобунун суутек атомун кошуп алып, жарым ацеталды

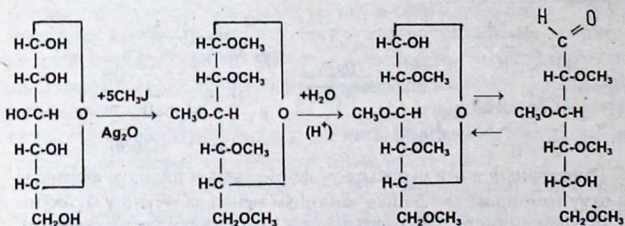
пайда кылат:



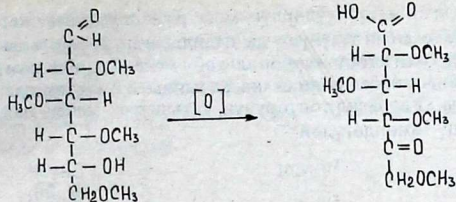
Суунун эритмесинде глюкозанын ачык чынжырлуу формасынан циклдүү, тескерисинче циклдүү формасынан ачык чынжырлуу формасына өтүүдө жогоруда көрсөтүлгөн эки схема тең (а жана б) туура болушу мүмкүн.

Глюкозанын молекуласында жарым ацеталдык гидроксид тобу төртүнчү же бешинчи көмүртектин атомундагы гидроксид тобунун катышуусу менен пайда болоору төмөндөгүдөй реакциялардын жардамы менен далилденген.

Глюкозага күмүштүн оксидинин катышуусунда иоддуу метилди таасир кылганда пентаметилглюкоза пайда болуп, ал суюлтулган кислотанын чөйрөсүндө жарым-жартылай гидролиз реакциясына кирип, тетраметилглюкозаны пайда кылат, анткени мындай жумшак шартта жалгыз гана жарым ацеталдагы гидроксид тобунан пайда болгон глюкозид тобу (жөнөкөй эфир) гидролиз реакциясына кирүүгө жөндөмдүү (I бөлүк, 195-196-беттерди карагыла):

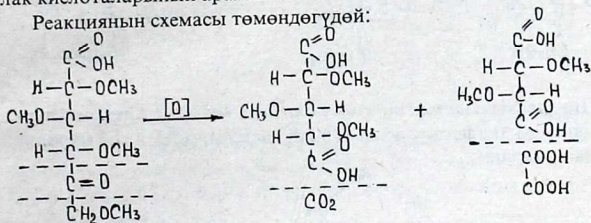


Тетраметилглюкозаны начар кычкылдандыргычтар менен кычкылдандырганда карбонил жана гидроксид тобу бар көмүртектин атому гана кычкылданат:



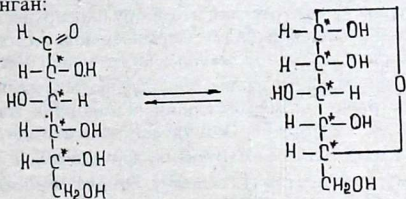
Бул продукту кучтүүрөк кычкылдандыргычтар менен кычкылдандырганда триметоксиглутар, диметоксиакак жана козу кулак кислоталарынын аралашмасы пайда болот.

Реакциянын схемасы төмөндөгүдөй:

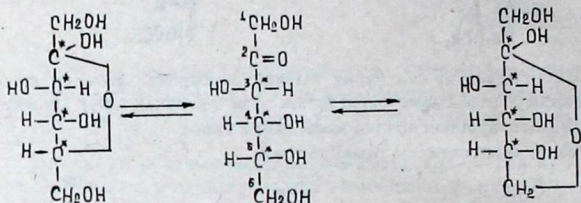


Демек, бул реакциялардан жарым ацеталдык гидроксид тобу бешинчи көмүртектин атомундагы гидроксид-тобунун катышуусу менен пайда болгондугу көрүнүп турат. Эгерде жарым ацеталдык гидроксид тобу төртүнчү көмүртектин атомундагы гидроксид тобунун катышуусу менен пайда болсо, кычкылдануу реакциясынын натыйжасында триметоксиглутар кислотасы пайда болбойт эле.

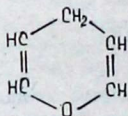
Жогорудагыдай ой жүгүртүүлөрдүн жана реакциялардын жардамы менен глюкозага төмөндөгүдөй таутомердик формалар суушу кылынган:



Ушундай эле ой жүгүртүүлөрдүн жана реакциялардын жардамы менен фруктозанын түзүлүшү да далилденген. Анын жарым ацеталдык гидроксид тобу карбонил тобу менен (экинчи көмүртектин атомундагы) бешинчи жана алтынчы көмүртекттердин атомдорундагы гидроксид топторунун катышуусу менен пайда болуп, түзүлүшү төмөндөгүдөй:



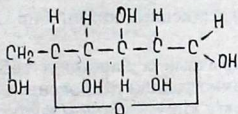
Циклде кычкылтектин атому бар беш мүчөлүү гетероциклдүү бирикме фуран (формуласын 259-беттен карагыла), алты мүчөлүү бирикме пиран:



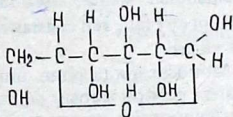
деп аталгандыктан беш мүчөлүү моносахариддерге фуранозалар, алты мүчөлүүлөргө пиранозалар деген ат берилген. Натыйжада жогорудагы глюкозанын циклдүү формасы глюкопираноза, фруктозанын беш мүчөлүү циклдүү формасы фруктофураноза, алты мүчөлүүсү — фруктопираноза деп аталат.

Моносахариддердин циклдүү формалары ачык чынжырлуу формаларынан айырмаланып, алардын молекулаларында бирден ашык асимметриялуу көмүртектин атомдору (жогорудагы глюкоза менен фруктозанын ачык, циклдүү формаларындагы асимметриялуу көмүртекттердин атомдору жылдызчалар менен белгиленген) пайда болот. Моносахариддердин циклдүү формаларында пайда болгон асимметриялуу көмүртекттердин атомдоруна жарым ацеталдык гидроксид топтору бар көмүртекттердин атомдору (глюкозанын молекуласындагы 1-көмүртектин, фруктозанын молекуласындагы 2-көмүртектин атому) тиешелүү. Эгерде моносахариддердин циклдүү формасында пайда болгон жарым ацеталдык гидрок-

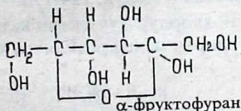
сид тобу, алардын ачык чынжырлуу молекулаларындагы мейкиндиктин гидроксид топтору көбүрөөк жактарында жайланышса α -, азыраак жагында жайланышса β -изомерлери же алар а н о м е р л е р деп аталат. Маселен глюкопираноза менен фруктофуранозанын α - жана β -изомерлеринин (аномерлеринин) проекциялык формалары төмөндөгүдөй:



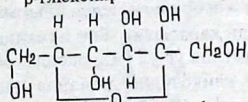
α -глюкопираноза



β -глюкопираноза



α -фруктофураноза



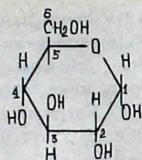
β -фруктофураноза

Демек, глюкозанын циклдүү формасынын беш, фруктозанын төрт асимметриялуу көмүртек атомдору болгондуктан алардын 32 (8α -D-, 8β -D-, 8α -L-, 8β -L-) жана 16 (4α -D-, 4β -D-, 4α -L-, 4β -L) стереоизомерлери белгилүү.

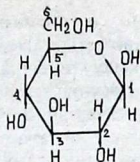
Моносахариддердин ачык чынжырлуу формаларынан башка да алардын таутомердик абалдагы циклдүү формаларынын бар экендиги далилденгенден кийин, моносахариддер үчүн түшүнүксүз болгон айрым бир реакцияларга жана кубулуштарга (345 - 346-беттерди карагыла) төмөндөгүдөй жооп берүүгө болот:

а) Гексозалардын суудагы эритмеси негизинен циклдүү формада болгондуктан (ациклдүү формасы өтө эле аз), алар натрийдин бисульфитин кошуп албайт жана альдозалар фуксинкүкүрттүү кислотанын түсүн өзгөртпөйт.

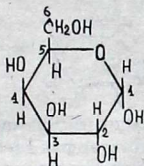
б) Жаныдан даярдалган моносахариддердин суудагы эритмеси уюлданган жарыктын тегиздигин айландыруу бир топ убакытка чейин өзгөрүп туруп, андан кийин туруктуу абалга өтүшү мутаротация деп аталган. Эритмедеги моносахариддер тең салмактуу таутомердик формалардан туруп, тынымсыз түрдө циклдүү формасы ачык чынжырлуу, ал тескерисинче циклдүү формасына өтүп, α - жана β -аномерлерди пайда кылат. Бул аномерлердин уюлданган жарыктын тегиздигин айландыруусу ар башка. Маселен α -D-глюкозанын салыштырма айландыруусу $+106^\circ$ ка, β -D-глюкозаныкы



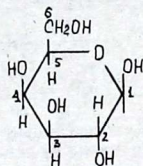
α -D-глюкоза
 α -D-глюкопираноза



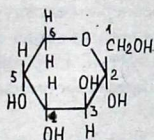
β -D-глюкоза
 β -D-глюкопираноза



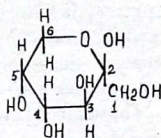
α -D-галактоза
 α -D-галактопираноза



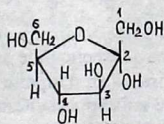
β -D-галактоза
 β -D-галактопираноза



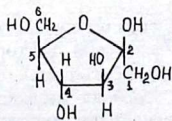
α -D-фруктоза
 α -D-фруктопираноза



β -D-фруктоза
 β -D-фруктопираноза



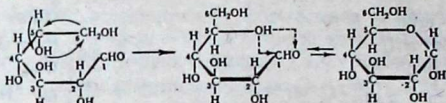
α -D-фруктоза
 α -D-фруктофураноза



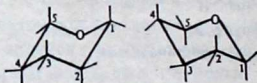
β -D-фруктоза
 β -D-фруктофураноза

Моносахариддердин перспективдүү формулаларында проекциялык формулаларынын сол тарабында турган атомдор менен атомдордун топтору циклдин үстү жагында, оң тарабындагылар асты жагында жайланышкандыгы көрүнүп турат. Бирок, глюкопиранозалар менен галактопиранозалардын бешинчи көмүртекттердин атомдорундагы суутектин атомдору проекциялык формула-

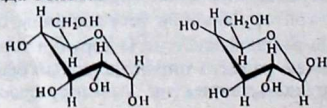
лардын сол тарабында болсо дагы перспективдүү формулаларда циклдин асты жагында жайланышкан, анткени кычкылтектин атому аркылуу цикл пайда болуш үчүн молекуланын бир бөлүгү валенттүү огунун тегерегинде айлануу керек (төртүнчү жана бешинчи көмүртектердин ортосундагы байланыш аркылуу). Ушундай айлануудан кийин гана циклдин пайда болушу үчүн шарт түзүлүп, көмүртектердин атому менен кычкылтектин атому байланышат. Мисален ациклдүү глюкозадан α -D-глюкопиранозанын пайда болушу схема түрүндө:



Циклогександын молекуласынын конформациялык түзүлүшүн эске алуудан (26 - 28-беттерди карагыла) пиранозалардын дагы ар түрдүү туруктуулуктагы бир нече изомерлери бар деп ойлоого болот. Пиранозалар циклогександан өздөрүнүн симметриясынын жоктугу менен айырмалангандыктан (циклде кычкылтектин атому бар), алардын сегиз конформациялык изомерлери белгилүү (экөө кресло, алтоо ванна формасында). Пиранозалардын ванна формасындагы изомерлери өтө туруксуз болгондуктан, алар практика жүзүндө эске алынбайт. Алардын туруктуу кресло формасындагы конформациялык изомерлери төмөндөгүдөй:



Бул формулалары бири-бирине өткөндө молекуладагы аксиалдуу багыттагы топтор экваториалдык жана тескерисинче экваториалдык багыттагы топтор аксиалдуу абалга өтөт. Пиранозалардын жогорку эки формасынын практикада кайсынысы кезигери шакекчедеги көмүртектердин атому менен байланышып турган атомдордун топторуна жана алардын мейкиндикте жайланышына көз каранды. D-Глюкозанын α - жана β -аномерлери көбүнчө төмөндөгүдөй конформацияда болот:

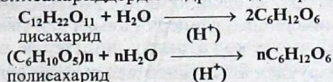


Пиранозалардын түзүлүшү жогоркудай конформацияларда болот деп эске алып, практикада Хеуорстун перспективдүү формуларынын колдонуу ыңгайлуу жана жөнөкөй.

МОНОСАХАРИДДЕРДИН АЛЫНЫШЫ. Моносахариддер, алардын ичинде айрыкча гексозалар, эркин түрүндө жана татаал түзүлүштөгү молекулалардын (гликозиддердин, ди- жана полисахариддердин) составдык бөлүкчөлөрү катарында жаратылышта эң кенен таралган. Маселен глюкоза эркин түрүндө жүзүм ж.б. жемиштердин, фруктоза менен бирге балдын составында кездешет.

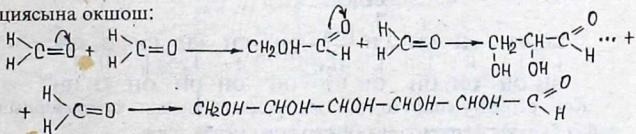
Өнөр жайларда моносахариддер негизинен кислотанын чөйрөсүндө же ферменттердин жардамы менен ди- жана полисахариддерди гидролиздөөдөн алынат. Маселен дисахаридге тиешелүү болгон сахарозаны (тростник же кызылча канти) гидролиздөөдөн бир молекула глюкоза, бир молекула фруктоза, мальтозадан (угут кантинан) эки молекула глюкоза, лактозадан (сүт кантинан) бир молекула галактоза, бир молекула глюкоза пайда болсо, полисахариддерге тиешелүү болгон крахмал менен целлюлозаны (клетчатканы) толугу менен гидролиздөөдөн n сандагы глюкоза пайда болот.

Ди- жана полисахариддерди гидролиздөөнүн жалпы схемасы:



Булардан башка, моносахариддер синтетикалык жолдор менен да алынат. Алардын негизгилери төмөнкүлөр:

а) А.М.Бутлеров 1861-жылы формальдегидди щелочтордун жардамы менен конденсациялоодон биринчи жолу синтетикалык кантты алган. Бул процесс альдегиддердин альдолдук конденсациясына окшош:

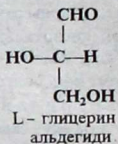
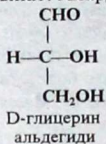


Пайда болгон моносахаридди Бутлеров метилентан деп атаган.

Синтетикалык канттын татаал аралашмасынан (формальдегиддин конденсацияланышынан алынган) Э.Фишер акроза деп аталган моносахариддерди бөлүп алган. Акроза — бардык эле синте-

Бул кислоталарды лактондоштуруудан кийин калыбына келтирүүдөн, аларга тиешелүү болгон L-глюкоза менен L-манноза алынат (реакциянын схемасы жогоруда в пунктта көрсөтүлгөн).

Демек, жалпы эле оксинитрилдик синтездин жардамы менен моносахариддерди алуунун баштапкы продуктусу болуп D- жана L-глицерин альдегиддери эсептелет: D- глицерин альдегидинен D-катарындагы L-глицерин альдегидинен L-катарындагы моносахариддер алынат. Алардын түзүлүшү:



ФИЗИКАЛЫК КАСИЕТТЕРИ. Моносахариддер — сууда оңой, спиртте начар, эфирде, хлороформдо, углеводороддордо такыр эрибеген кристаллдар. Алардын бардыгы гигроскоптуу заттар. Моносахариддердин суудагы эритмеси өтө кыйынчылыкта кристаллдануучу, нейтралдуу, сироп сыяктуу коюу суюктуктар. Моносахариддерди ысытканда алардын өңү күчүрттөнөт. Алардын көпчүлүгүнүн даамы таттуу. Ар башка моносахариддердин таттуулугу ар түрдүү, маселен фруктоза глюкозадан үч эсе таттуу. Жаратылышта кезигүүчү моносахариддердин бардыгы оптикалык активдүү бирикмелер.

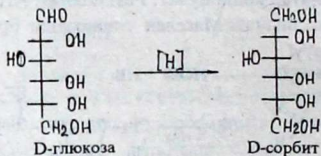
ХИМИЯЛЫК КАСИЕТТЕРИ. Моносахариддерге жарым ацеталдардын, спирттердин жана оксобирикмелердин химиялык касиеттери мүнөздүү.

Моносахариддер жаратылыштары боюнча ачык чынжырлуу жана циклдүү таутомердик формалардан тургандыктан, химиялык реакцияларда алардын бирин гана пайдалануу ыңгайлуу, анткени алардын бир гана формасы реагенттер менен реакцияга кирип, реакцияга кирбеген экинчи формасы реакция учурунда расход болгон формасына тынымсыз өтүп турат. Ошондуктан моносахариддердин ачык чынжырлуу формасы өтө эле аз болсо дагы, алар карбонил тобуна мүнөздүү болгон реакцияларга толугу менен кирет.

Моносахариддердин химиялык касиеттерине токтолууда альдегиддер менен кетондорго мүнөздүү реакцияларына ачык чынжырлуу, жарым ацеталдар менен спирттерге мүнөздүү реакцияларына

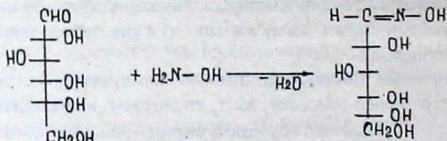
Моносахариддерди щелочтордун чөйрөсүндө кычкылдандырганда алардын С-С байланыштары үзүлүп, ар түрдүү продуктулардын аралашмасы алынат. Маселен глюкоза менен фруктозадан кумурска кислотасы, сүт кислотасы ж.б. майда продуктулар пайда болот.

б) D-Глюкозаны натрийдин амальгамасы менен же катализатор катарында никелди же жездин хромитин колдонуп, суутектин молекуласы менен калыбына келтирүүдөн алты атомдуу спирт D-сорбит пайда болот. Калыбына келтиргичтер катарында натрийдин боргидриди же литийалюминийгидриди колдонулат:

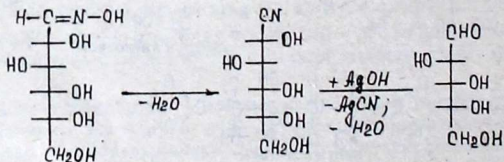


Ал эми кетозаларды калыбына келтирүүдөн көп атомдуу спирттердин эки изомери алынат. Маселен D-фруктозаны калыбына келтирүүдөн D-сорбит менен D-маннит пайда болот.

в) Моносахариддер гидроксидамин менен реакцияга кирип, оксимдерди пайда кылат. Маселен глюкозадан анын оксими:



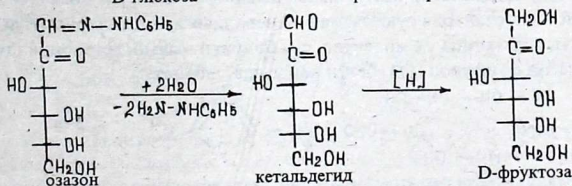
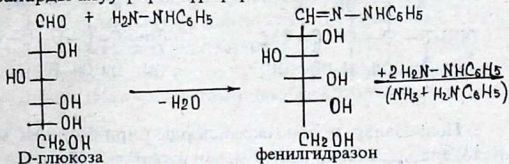
пайда болгон оксимди дегидратациялоодон оксинитрил алынат. Оксинитрил күмүштүн нымдуу оксиди менен реакцияга кирип, баштапкы углеводдон бир көмүртектин атому кем болгон оксигидридди (альдозаны) пайда кылат:



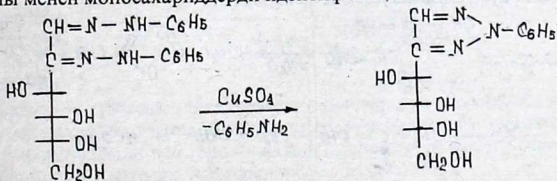
Демек, бул реакциянын жардамы менен жогорку моносахариддердин төмөнкү моносахариддерге өтүү аркылуу, алардын түзүлүшүн аныктоого болот.

г) Моносахариддер фенилгидразин менен α -оксиоксобирикмелер сыяктуу реакцияга кирип, сууда начар эрүүчү, кристалл түрүндөгү озондорду пайда кылат. Реакциянын натыйжасында моносахариддердин бирдей эпимерлеринен (маселен D-глюкозадан, D-маннозадан жана D-фруктозадан) бирдей озондор алынат (озондордун пайда болушун жана реакциянын механизмин I бөлүк, 315-беттен карагыла).

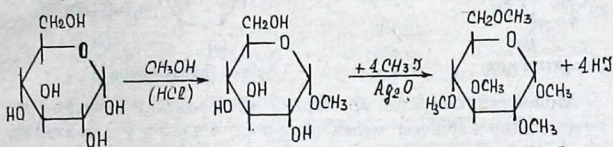
Моносахариддер менен фенилгидразиндин ортосундагы реакциялар моносахариддерди идентификациялоо үчүн жана альдозалардан кетозаларды алуу үчүн жүргүзүлөт. Маселен:



Озондорду кычкылдандыруудан (маселен жездин сульфаты менен) жакшы кристаллдануучу, белгилүү температурада балкып эрүүчү, фенилозотриазолдор алынат, натыйжада бул реакциянын жардамы менен моносахариддерди идентификациялоого болот:

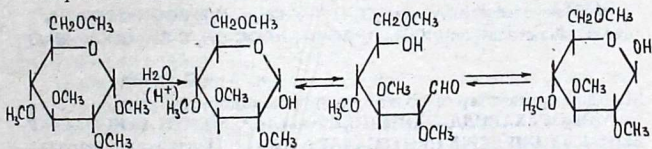


ж) Моносахариддер көп атомдуу спирттерге тиешелүү болгондуктан алардын гидроксид тобундагы суутектин атому углеводороддордун радикалдары менен орун алмашып, жөнөкөй эфирлер сыяктуу бирикмелерди пайда кылат:

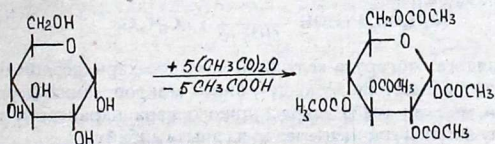


Моносахариддердин жарым ацеталдык гидроксид тобундагы суутектин атому углеводороддордун радикалдары менен орун алмашкан бирикмелер гликозиддер (глюкозаныкы глюкозид, 346-бетти карагыла) деп аталгандыктан, пентаметил- α -глюкозаны тетраметил- α -глюкозид деп да атоого болот.

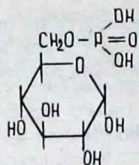
Пентаметил- α -глюкозаны кислотанын чөйрөсүндө гидролиздөөдөн тетраметилглюкозанын төмөндөгүдөй таутомердик формалары алынат:



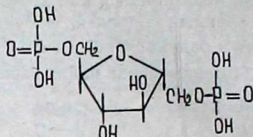
Моносахариддердин гидроксид топторунун суутек атомдорун кислотанын калдыктары менен орун алмаштыруудан татаал эфирлер, маселен глюкозага уксус кислотасынын ангидридин таасир кылуудан петаацетилглюкоза пайда болот:



Практикада глюкоза менен фруктозанын моно- жана дифосфат эфирлеринин мааниси чоң, анткени алар углеводдорду ачытууда, биосинтездеде ж.б. биологиялык процесстерде аралык продуктулар болуп эсептелет. Алардын түзүлүштөрү:

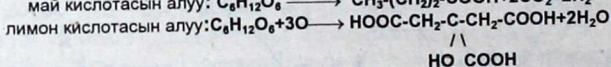
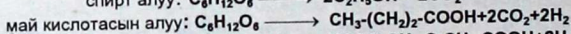
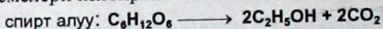


6-фосфатглюкоза



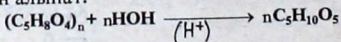
1,6-дифосфатфруктоза

з) Моносахариддердин ар түрдүү микроорганизмдердин же ферменттердин жардамы менен ажыроосу а ч ы т у у деп аталат. Аларды ачытууда ар түрдүү кичине молекулалык массалуу продуктулар (CO_2 , H_2 ж.б.) бөлүнүп чыгып, спирт, сүт кислотасы, май кислотасы ж.д.у.с. бирикмелер пайда болот. Акыркы алынуучу продуктуларга карата ачытуунун бир нече түрлөрү бар, маселен спиртти, сүт кислотасын, май кислотасын алуу үчүн ачытуулар ж.б. Төмөндө айрым бир заттарды моносахариддерден алуунун жалпы тендемелери келтирилген:



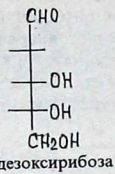
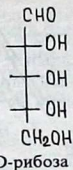
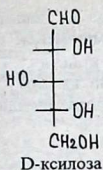
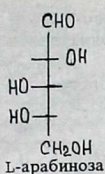
Мындай процесстер өнөр жай масштабында жүргүзүлөт.

МОНОСАХАРИДДЕРДИН (ПЕНТОЗАЛАР МЕНЕН ГЕКСОЗАЛАРДЫН) КЭЭ БИРЛЕРИ. ПЕНТОЗАЛАР ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$). Пентозалар жаратылышта пентозандар деп аталган $[(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4)]_n$ татаал полисахариддердин жана жыгач өсүмдүктөрүнүн чайырынын, 10% тен 25% ке чейин жыгачтардын, самандардын ж.б. өсүмдүктөрдүн составында кездешет. Алар негизинен пентозандарды кислотанын чөйрөсүндө гидролиздөөдөн алынат:

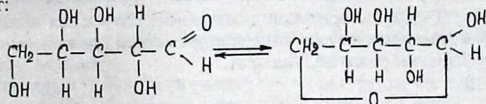


Пентозаларга жогоруда келтирилген моносахариддердин бардык химиялык касиеттери мүнөздүү, бирок микроорганизмдердин кээ бирлери, маселен гексозаларды пивого жана шараптарга чейин ачытуучу ачыткычтар пентозаларды ачыта албайт.

Пентозалардын практикада эң маанилүүлөрү L-арабиноза, D-ксилоза, D-рибоза жана D-дезоксирибоза:



L-АРАБИНОЗА. Жаратылышта L-катарындагы уюлданган жарыктын тегиздигин онго айландыруучу, б.а. L (+)-арабиноза кездешет. Ал акация чайырынын жана кызылчанын составында көп болот. L-Арабинозанын балкып эрүү температурасы 160°C. Бардык эле моносакхариддер сыяктуу L-арабинозанын суудагы эритмеси да ачык чынжырлуу жана циклдүү формадагы таутомерлерден турат:

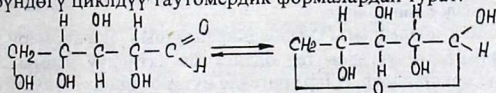


L-Арабинозанын суудагы эритмесинин салыштырма айландыруусу тең салмактуу абалга жеткенден кийин (мутаротация процесси бүткөндөн кийин), $[\alpha]_D = +105,5^\circ$.

Арабинозаны калыбына келтирүүдөн көп атомдуу спирт арабит, кычкылдандыруудан арабон кислотасы алынат.

D-КСИЛОЗА. Жаратылышта D (+)-ксилоза кенен тараган. Ал ксилан деп аталган полисахариддин, самандардын, жыгачтардын таарындыларынын, күн караманын кабыгынын составында кездешип, негизинен кислотанын чөйрөсүндө ксиланды $[(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4)_n]$ гидролиздөөдөн алынат.

D-Ксилоза суунун эритмесинде ачык чынжырлуу жана пираноза түрүндөгү циклдүү таутомердик формалардан турат:



Ксилозаны калыбына келтирүүдөн көп атомдуу спирт ксилит, кычкылдандыруудан ксилон кислотасы алынат.

D-РИБОЗА. Жаратылышта D-катарындагы, уюлданган жарыктын тегиздигин солго айландыруучу, б.а. D (-)-рибоза кенен тараган. Ал нуклеин кислоталарынын, N-гликозид түрүндө пурин жана

ти алынат.

D-ГАЛАКТОЗА — D-глюкозанын мейкиндик изомери. Ал жаратылышта эркин түрүндө, гликозиддердин, дисахариддердин (лактозанын), полисахариддердин (галактандардын, өсүмдүк желимдеринин, агар-агардын) составында кездешет. Кристалл түрүндөгү D-галактозанын эки аномери тең (α - жана β -) белгилүү. Экөө тең уюлданган жарыктын тегиздигин оңго айландырат.

D-ФРУКТОЗА (жемиш канты же левулоза) — жаратылышта өсүмдүктөр дүйнөсүнүн (помидордун, алманын, айрыкча жемиштердин) составында көп болуп, балдын 50% ин түзөт. Дисахарид болгон сахарозанын составдык бөлүгү да фруктозадан турат. Ал негизинен сахарозаны гидролиздөөдөн жана D-глюкозага щелочторду таасир кылуудан (эпимерлештирүү) алынат.

D-Фруктоза уюлданган жарыктын тегиздигин солго айландырат, ошондуктан ал левулоза деп аталат; анын балкып эрүү температурасы — 102-104°C. Эркин түрүндө ал пираноза, олигосахариддердин жана полисахариддердин составында фураноза түрүндө гана кездешет.

D-Фруктоза моносахариддердин эң таттуусу. Ал глюкозадан үч эсе, дисахарид болгон сахарозадан (кадимки кызылча канты) бир жарым эсе таттуу.

D-Фруктозаны натрийдин амальгамасы менен калыбына келтирүүдө, стереоизомердеги эки алты атомдуу спирттер—D-маннит менен D-сорбит пайда болот.

Фруктоза башка моносахариддерден айырмаланып, Селивановдун реакциясына кирет; фруктозанын эритмесине концентрацияланган туз кислотасы менен резорцинди кошуп ысытканда анын түсү кочкул кызылга өзгөрөт; эгерде фруктозанын концентрациясы көп болсо, кызгылт-буурул чөкмөнү пайда кылат. Бул фруктозага мүнөздүү реакция болуп эсептелет.

Фруктоза медицинада баалуу сиңимдүү тамак-аш катарында колдонулат.

СОРБОЗА — кетогексозага тиешелүү болуп, жаратылышта α -катарындагы изомери кездешет. Кристалл түрүндө α -сорбоза пираноза формасында болот.

L-Сорбоза четиндин ашынын ширесинде кездешип, ал өнөр жайларда D-сорбитти бактериялардын жардамы менен кычкылдандыруудан алынат. L-Сорбоза уюлданган жарыктын тегиздигин солго айландырган оптикалык активдүү моносахарид. Анын балкып эрүү температурасы 165°C.

L-Сорбоза C витаминди (аскорбин кислотасын) синтездеп алуудагы негизги аралык продукт болуп эсептелет.

МОНОСАХАРИДДЕРДИН ТУУНДУЛАРЫ. Моносахариддердин негизги туундулары урон кислоталары жана жаратылышта кенен тараган гликозиддер.

УРОН КИСЛОТАЛАРЫ. Моносахариддердин биринчилик көмүртек атому карбоксил тобуна чейин кычкылданып, альдегид (же кетон) тобу өзгөрүүсүз калган моносахариддердин туундулары урон кислоталары деп аталат. Алардын аттары туура келген моносахариддердин унгусунун аттарынан алынып, аягына “урон кислотасы” деген сөз уланат, маселен глюкоурон кислотасы, галактурон кислотасы, маннурон кислотасы ж.б. Алардын түзүлүшү:

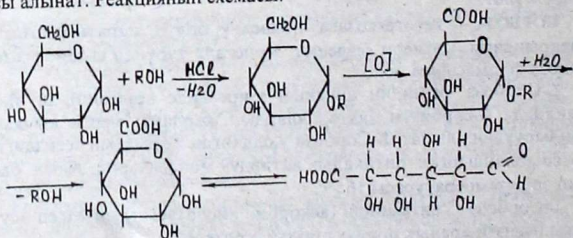


Урон кислоталары моносахариддер сыяктуу эле, эритмеде бир нече таутомердик (ачык жана туюк чынжырлуу) формадан турат.

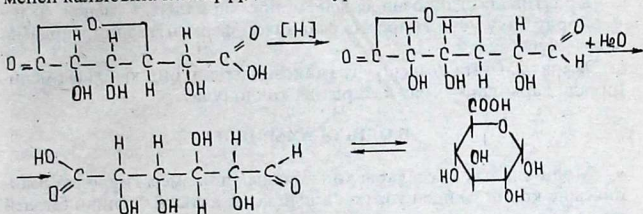
Жаратылыштагы айрым бир полисахариддердин, маселен пектин заттарынын жана кээ бир өсүмдүктөрдүн чайырларынын жөнөкөй структуралык бөлүкчөлөрү урон кислоталарынын калдыктарынан турат. Мындай полисахариддерди ферменттердин жардамы менен гидролиздөөдөн урон кислоталары алынат.

Урон кислоталарын, маселен глюкоурон кислотасын төмөндөгүдөй синтетикалык жолдор менен да алууга болот:

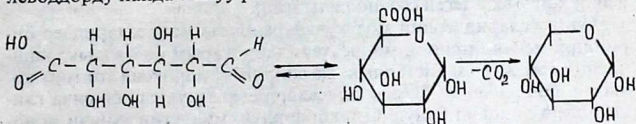
а) Адегенде глюкозанын жарым ацеталдык гидроксид тобун коргоп, андан кийин аны кычкылдандыруудан глюкоурон кислотасы алынат. Реакциянын схемасы:



б) Кант кислотасынын лактонун натрийдин амальгамасы менен калыбына келтирүүдөн глюкозун кислотасы пайда болот:



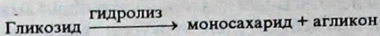
Урон кислоталарынын негизги касиеттеринин бири-минералдык кислоталардын катышуусунда аларды ысытууда декарбоксилдөө жүрүп, молекулада бир көмүртектин атому кем болгон углеводдорду пайда кылуу реакциясы эсептелет. Маселен:



ГЛИКОЗИДДЕР. Моносахариддердин циклдүү формасындагы жарым ацеталдык гидроксид тобу ар түрдүү алифатикалык, ароматикалык же гетероциклдүү оксибиримелер менен реакцияга кирип, сууну бөлүп чыгарып, жөнөкөй эфирлер сыяктуу заттарды пайда кылат. Мындай заттар гликозиддер деп аталат. Моносахариддер гликозиддер түрүндө жаратылышта эң кенен тараган. Алар өсүмдүктөрдүн жалбырактарынын, уруктарынын, көбүнчө тамырларынын составында кездешет. Көптөгөн гликозиддер синтетикалык жолдор менен да алынган.

Жаратылышта кездешкен гликозиддер ачуу даамдуу, кристалл түрүндөгү уулуу же организмге өзгөчө физиологиялык таасир кылуучу заттар. Алардын бардыгы β-гликозиддерге тиешелүү. Мындай гликозиддердин моносахариддик бөлүктөрү D-глюкозанын жана L-рамнозанын (6-дезоксид- L-манноза L-рамноза деп аталат) калдыктары болуп эсептелет. Айрым бир гликозиддердин составында D-галактоза менен D-фруктозанын калдыктары да кездешет.

Гликозиддер бардык эле ацеталдар сыяктуу щелочтордун чөйрөсүндө туруктуу болуп, суюлтулган кислоталардын чөйрөсүндө моносахариддерге жана гликозиддердин калдыгы болгон агликондорго гидролизденет:



Практикада гликозиддерден моносахариддер менен агликондорду алуу үчүн гидролиз реакциясы ферменттердин жардамы менен жүргүзүлөт.

Жаратылышта кездешүүчү гликозиддердин бир кыйласы медицинада дары-дармек зат катарында колдонулат.

Б.ОЛИГОСАХАРИДДЕР

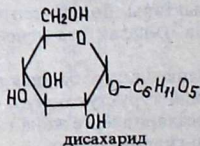
Молекулалык массалары көп анчалык чоң эмес, гидролиз реакциясына кирип, экиден төрткө, ашып кетсе алтыга чейинки бирдей же ар башка моносахариддерге ажыраган, сууда жакшы эрип, чыныгы эритмени пайда кылган (молекулалары ассоциацияланбаган), кристаллданууга жөндөмдүү болгон полисахариддер олигосахариддер деп аталат (гректин “oligos” — “аз” же “анчейин көп эмес” деген сөзүнөн алынган).

Олигосахариддердин молекулаларындагы моносахариддер бири-бири менен биринчи моносахариддин жарым ацеталдык, экинчисинин же жарым ацеталдык, же спирттік гидроксид топтору аркылуу байланышат. Демек, олисахариддер түзүлүшү боюнча гликозиддерге окшош болуп, агликондордун милдетин экинчи моносахариддердин калдыктары аткарат.

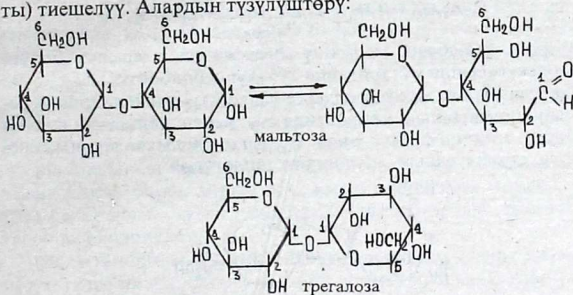
Молекуладагы моносахариддердин санына жараша олигосахариддер ди-, три-, тетра-, пента- жана гексасахариддерге бөлүнүп, алардын көпчүлүгүнүн даамы таттуу болот. Олигосахариддердин жаратылышта кенен тарагандары жана практикада маанилүүлөрү — дисахариддер.

ДИСАХАРИДДЕР

Гидролиз реакциясына кирип, эки окшош же ар башка моносахариддерди пайда кылган олигосахариддер дисахариддер деп аталат. Алардын түзүлүшү гликозиддердин түзүлүшүнө окшош. Маселен α-D-глюкозанын гликозиддери менен α-D-глюкозадан пайда болгон дисахариддердин түзүлүштөрү:



Дисахариддердин пайда болушу үчүн, жогоруда айтылгандай, биринчи моносахариддердин жарым ацеталдык, экинчи моносахариддердин же жарым ацеталдык, же спирттік гидроксид топторунун бири катышат. Эгерде экинчи моносахариддердин спирттік гидроксид топторунун бири катышса, дисахариддин молекуласында жарым ацеталдык бир гидроксид тобу эркин (бош) калат, ал эми моносахариддердин жарым ацеталдык топторунун экөөнүн тең катышуусу менен дисахарид пайда болсо, мындай молекулаларда эркин (бош) турган жарым ацеталдык гидроксид тобу жок болот. Натыйжада дисахариддер түзүлүштөрү боюнча калыбына келүүчү жана калыбына келбөөчү дисахариддер болуп экиге бөлүнөт. Маселен калыбына келүүчү дисахаридге мальтоза (угут канты), калыбына келбөөчү дисахаридге трегалоза (козу карын канты) тиешелүү. Алардын түзүлүштөрү:



Демек, түзүлүштөрү боюнча калыбына келүүчү дисахариддер циклдүү жана алициклдүү таутомердик формалардан турса, калыбына келбөөчү дисахариддер бир гана циклдүү формадан турат. Бул дисахариддер химиялык касиеттери боюнча биринен-бири өтө айырмаланат. Маселен калыбына келүүчү дисахариддер кычкылдануу, калыбына келүү, озонду пайда кылуу, синил кислотасын кошуп алуу, ацилдөө ж.б. моносахариддер кирген бардык реакцияларга кирсе, калыбына келбөөчү дисахариддер алкилдөө жана ацилдөө, б.а. циклдүү моносахариддер кирген гана реакцияларга кирет.

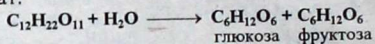
Дисахариддердин айрым бирлери эркин же гликозиддер түрүндө кездешсе, айрым бирлери жаратылыштагы полиуглеводдорду (полисахариддерди) ферменттердин же кислоталардын жардамы менен гидролиздөөдөн алынат. Дисахариддерди синтетикалык жолдор менен да алууга болот, бирок алардын практикада теориялык гана мааниси бар; синтетикалык жолдор дисахариддердин тү-

зүлүштөрүн аныктоодо колдонулат.

ДИСАХАРИДДЕРДИН КЭЭ БИРЛЕРИ. Практикада дисахариддердин эң негиздүүлөрү болуп сахароза (тростник же кызылча канты), мальтоза (угут канты), целлобиоза, лактоза (сүт канты) эсептелет.

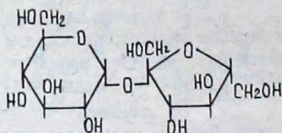
САХАРОЗА — кант тростниги (кант камышы) менен кант кызылчасынан алынгандыктан ага тростник (камыш) же кызылча канты деген ат берилген же ал жөн эле кант деп аталат. Кант тростнигинин составында 14-25%, кант кызылчасында — 16-20% сахароза болот. Булардан башка, аз болсо да, ал дээрлик бардык өсүмдүктөрдүн составында кездешет.

Сахарозанын жалпы формуласы $C_{12}H_{22}O_{11}$. Ал гидролиз реакциясына кирип, бир молекула глюкозаны, бир молекула фруктозаны пайда кылат:



Сахароза калыбына келбөөчү дисахаридге тиешелүү болуп, анын молекуласында мутаротация кубулушу болбойт.

Сахароза башка дисахариддерге салыштырганда гидролиз реакциясына (кислотанын чөйрөсүндө суу менен кайнатканда эле) оңой кирет, анткени фруктозанын калдыгы, беш мүчөлүү шакекчеден туруп, структуралык түзүлүшү төмөндөгүдөй:

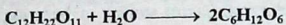


Сахароза суусуз эле кристаллданып, моноклиндүү кристаллды пайда кылат; анын балкып эрүү температурасы 184-185°C; сууда жакшы, спиртте начар эрийт. Сахарозанын эритмеси уюлданган жарыктын тегиздигин онго айландырат ($[\alpha]_D = +66,5^\circ$). Сахарозаны гидролиздегенден кийин анын айландыруусу карама-каршы жагын көздөй өзгөрөт, анткени гидролиздөөдөн пайда болгон D-глюкоза уюлданган жарыктын тегиздигин онго айландырса ($[\alpha]_D = +52,5^\circ$), D-фруктоза солго айландырат ($[\alpha]_D = -92^\circ$). Мындай кубулуш и н в е р с и я, алынган кант инверттүү кант деп аталат. Инверсия кубулушуна белгилүү ферменттер жана кислоталар катализатордун милдетин аткарат. Жаратылышта кездешүүчү инверттүү кантка бал тиешелүү. Балдын негизги составы тең бөлүктөгү D-глюкоза менен D-фруктозадан турат.

Сахароза баалуу тамак-аш жана этил спиртин алуудагы негизги баштапкы продукт болгондуктан, ал дүйнө жүзүндө өнөр жай

масштабында эң көп санда өндүрүлөт.

МАЛЬТОЗА — биринчи жолу полисахарид болгон крахмалга угутту таасир кылуудан алынгандыктан ага “мальтоза” же “угут канты” деген ат берилген (латындын “maltum” — “угут” деген сөзүнөн алынган). Мальтозаны гидролиздөөдөн эки молекула глюкоза алынат:



Мальтоза калыбына келүүчү дисахаридге тиешелүү. Анын бир бош жарым ацеталдык гидроксид тобу бар, натыйжада ал таутомердик формалардан турат (структурасы жогоруда келтирилген).

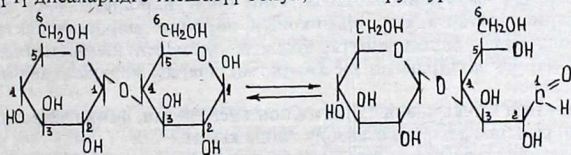
Мальтоза жаныбарлардын, айрыкча өсүмдүктөрдүн составында көп кездешет. Негизинен ал ферменттердин жардамы менен крахмалды гидролиздөөдөн аралык продукт катарында алынат.

Мальтоза бир молекула суу менен ак түстөгү ийне сыяктуу кристаллды пайда кылат, анын балкып эрүү температурасы 102–103°C. Мальтозанын эритмеси уюлданган жарыктын тегиздигин оңго айландырат.

Мальтоза Фелингдин реактивин калыбына келтирип, өзү мальтобион кислотасына кычкылданат. Ал фенилгидразин менен реакцияга кирип, озазондорду пайда кылат.

Мальтозанын таттуулугу бирдей эле концентрацияда сахарозадан төмөн, бирок айрым өлкөлөрдө сахарозанын ордуна мальтоза чыгарылып, ал сахарозанын (канттын) ордуна тамак-аш катарында колдонулат.

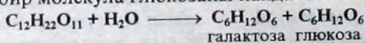
ЦЕЛЛОБИОЗА — биринчи жолу целлюлозага күкүрт кислотасы менен уксус ангидридинин аралашмасын кошуп ысытуудан алынган. Анын брутто формуласы $C_{12}H_{22}O_{11}$. Целлобиозаны гидролиздөөдөн мальтоза сыяктуу эле эки молекула глюкоза пайда болот, бирок мальтозадан айырмаланып, глюкозанын калдыктары бири-бири менен β-1,4-гликозиддик байланыш аркылуу байланышкан (мальтозанын молекуласында α-1,4-гликозиддик байланыш). Демек, ал эритмеде таутомердик формалардан турган калыбына келүүчү дисахаридге тиешелүү болуп, анын структурасы:



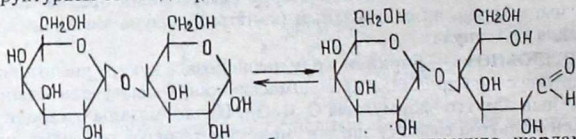
Кристалл түрүндөгү целлобиоза β-изомерден турат; анын балкып эрүү температурасы 225°C. Целлобиоза жаратылышта эркин түрүндө кенен тараган, маселен арпанын, сулунун, абрикостун да-негинин, үлүлдүн карын зилинин ж.б. өсүмдүктөр менен жаныбарлардын составында кездешет. Ал целлюлозаны гидролиздөөдө аралык продукт катарында пайда болот.

Целлобиоза фенилгидразин менен озонду, кычкылданганда целлобион кислотасын пайда кылат.

ЛАКТОЗА — сүттөн алынгандыктан ага “сүт каны” деген ат берилген (латындын “lactum” — “сүт” деген сөзүнөн алынган). Аялдардын жана уйдун сүтүндө 5-8% ке чейин лактоза болот. Анын составы да $C_{12}H_{22}O_{11}$. Лактозаны гидролиздегенде бир молекула галактозаны, бир молекула глюкозаны пайда кылат:



Лактозанын структурасы химиялык жолдор менен далилденген. Ал да калыбына келүүчү дисахаридге тиешелүү. Анын молекуласындагы бош турган жарым ацеталдык гидроксид тобу глюкозанын калдыгында болот. Гликозиддик байланыш галактозанын β-1-көмүртек атомундагы кычкылтек менен глюкозанын 4-көмүртек атомунда, б.а. ал β-1,4-галактозид болуп, анын эритмедеги структурасы төмөндөгүдөй:



Өнөр жайларда лактоза быштактарды өндүрүүдө жардамчы продукт катарында алынат. Лактоза бир молекула суу менен кристаллданат; анын балкып эрүү температурасы 202°C. Башка дисахариддерге салыштырганда лактоза сууда начар эрийт. Ал гигроскоптуу эмес, ошондуктан лактоза нымдалбайт. Бул касиетинин практикада чоң мааниси бар, анткени оңой гидролизденүүчү дары-дармек заттарга канттарды кошуп, порошок даярдоого лактоза колдонулат; башка канттар абадагы суу менен нымдалышып, дары-дармек заттарды тез эле ажыратып, аларды жараксыз абалга алып келет.

Лактоза кычкылданып, лактобион кислотасын, фенилгидразин менен реакцияга кирип, озонду пайда кылат.

Бактериялардын жардамы менен сүттөрдүн составындагы лактозанын сүт кислотасына айланышынан сүттөр ирийт.

Лактоза уюлданган жарыктын тегиздигин оңго айландырат.

В. ПОЛИСАХАРИДДЕР

Жүздөгөн, миңдеген моносахариддердин калдыктары бири-бири менен негизинен гликозиддик байланыштар аркылуу байланышкан ири (чоң) молекулалар полисахариддер деп аталат.

Полисахариддер — жаныбарлар, айрыкча өсүмдүктөр дүйнөсүндө кенен тараган жаратылыш полимерлери. Алар жаратылыштагы тирүү организмдердин тамактануучу запас азык заттарынын же курулуш материалдарынын милдетин аткарат. Биринчи топко крахмал, гликоген, инулин ж.б. тиешелүү болсо, экинчи топко целлюлоза (клетчатка) тиешелүү.

Физикалык-химиялык касиеттери боюнча полисахариддер бири-биринен өтө айырмаланат. Полисахариддерди кислоталардын чөйрөсүндө толугу менен гидролиздөөдөн моносахариддер алынат. Гидролиздөөнүн натыйжасында бир эле моносахарид алынса, мындай полисахариддер гомополисахариддер, эки же андан көп моносахариддердин аралашмасы алынса, анда алар гетерополисахариддер деп аталат. Гидролиз реакциясын жумшак шартта жүргүзүүдө аралык продуктулар да пайда болот, крахмалдан дисахарид мальтоза алынса, целлюлозадан дисахарид целлобиоза, бир трисахарид жана бир тетрасахарид алынат.

Полисахариддер кадимки эриткичтерде такыр эрибейт же коллоиддик эритмелерди пайда кылат.

Полисахариддердин ичинен практикада маанилүүлөрү крахмал менен целлюлоза. Экөө тең өсүмдүктөрдүн составында фотосинтез аркылуу көмүртектин кош оксиди менен суудан пайда болот.

КРАХМАЛ. Крахмал кадимки шартта сууда эрибеген ак порошок. Ал негизинен өсүмдүктөрдүн, маселен картөшкөнүн, буудайдын, жүгөрүнүн составында кездешет. Ар түрдүү өсүмдүктөрдүн составындагы крахмалдын формасы жана көлөмү ар башкача болот.

Крахмалды кислотанын чөйрөсүндө же ферменттердин жардамы менен гидролиздегенде, адегенде декстрин (молекулалык массалары көп анчейин чоң эмес полисахариддердин аралашмасы), андан кийин дисахарид мальтоза, акырында моносахарид глюкоза алынат.

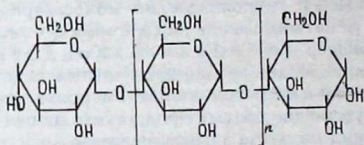
Крахмал → декстрин → мальтоза → глюкоза.

Ар түрдүү катализаторлорду же ферменттерди колдонуу менен крахмалдын гидролизденишин белгилүү бир баскычта токтотуп калууга болот. Маселен угут ферментинин жардамы менен

ал мальтозага, күкүрт кислотасынын же ачытуучу ферменттердин жардамы менен глюкозага чейин гидролизденет.

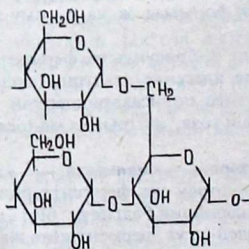
Крахмал түзүлүшү, формасы жана физикалык-химиялык касиеттери боюнча бири-биринен айырмаланып эки фракцияга – ысык сууда эриген (20-30% ке чейин) а м и л о з а менен ысык сууда эрибеген (70-80% ке чейин) а м и л о п е к т и н г е бөлүнөт. Кээ бир өсүмдүктөрдүн составындагы крахмалда, маселен меке жүгөрүсүндө амилоза таптакыр болбойт, ал эми айрым бир буурчактардын түрлөрүнөн алынган крахмалдын негизги бөлүгү амилозадан турат.

Амилозанын молекуласы бири-бири менен α -1,4-байланыш аркылуу байланышкан бир нече жүздөгөн глюкозанын калдыктарынан турган полимер. Анын чынжырчасы таптакыр тармакташкан эмес же өтө аз тармакташкан. Амилозанын структурасы гидролиз, алкилдөө реакциялары жана молекуланын четки топторун аныктоо менен далилденген. Амилозанын структурасы:



Амилозанын молекуласындагы глюкозанын калдыктарында негизинен үчтөн, четки глюкозанын калдыктарында төрттөн гидроксид топтору болот.

Амилопектиндин молекуласы дагы амилозанын молекуласы сыяктуу эле глюкозанын калдыктарынан турат, бирок ал амилозадан айырмаланып, көп тармакташкан шар формасы сымал крахмал. Анын да көпчүлүк глюкозиддик калдыктары α -1,4-, ал эми тармакташуу кеткен чекиттерде α -1,6-глюкозиддик байланыштар аркылуу байланышып, анын структурасы:



Амилопектиндин молекулалык массасы амилозаныкынан чон болот. Анын молекуласындагы глюкозанын калдыктарынын көпчүлүгүндө амилозаныкы сыяктуу эле үчтөн бош гидроксид топтору (экинчи, үчүнчү жана алтынчы көмүртектердин атомдорунда) бар. Тармакташуу кеткен чекиттердеги глюкозанын калдыктарында экиден (экинчи жана үчүнчү), чынжырчанын аягында төрттөн (экинчи, үчүнчү, төртүнчү жана алтынчы көмүртектердин атомдорунда), орточо эсеп менен амилопектиндин молекуласындагы ар бир глюкозанын калдыгында үчтөн бош гидроксид топтору болот.

Крахмал желимдерди алууда, тамак-аш, кездеме, медицина ж.б. өнөр жайларында колдонулат. Ал практикада глюкозаны алуудагы баштапкы продукт болуп эсептелет.

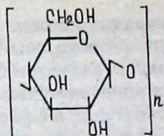
Түзүлүшү боюнча крахмалга өтө жакын болуп гликоген (жаныбарлардын крахмалы) эсептелет. Ал адамдар менен жаныбарлардын көбүнчө боорунда болуп, алардын организмдеринде резервдик азык заттардын милдетин аткарат. Гликогендин молекуласынын түзүлүшү амилопектиндикине окшош, бирок андан көбүрөөк тармакташкандыгы менен айырмаланат. Анын молекулалык массасы жана тыгыздыгы амилопектиндикинен чоң.

Адамдар менен жаныбарлардын организмдинде гликогендин составында өзгөрүштөр жүрүп, сүт кислотасын пайда кылат. Бул процесс г л и к о л и з деп аталат.

ЦЕЛЛЮЛОЗА ЖЕ КЛЕТЧАТКА. Целлюлоза — өсүмдүктөрдүн клеткасын түзүүчү негизги зат. Маселен пахта, чыпкалоочу кагаз дээрлик бүт, ал эми жыгачтардын составынын 50-70% целлюлозадан турат.

Целлюлозанын молекуласы — глюкозанын калдыктарынан турган түз сызыктуу узун чынжырча. Анын молекуласында глюкозанын молекуласынын калдыктарынын саны 6000-12000 чейин болуп, молекулалык массасы 10000000-20000000 го чейин жетет. Химиялык жолдор менен целлюлозаны тазалоодо анын молекуласында үзүлүүлөр жүрүп, техникада колдонулуучу целлюлозанын молекулалык массасы 50000-150000 ге чейин болот.

Целлюлозанын түзүлүшү амилозаныкына окшош, бирок молекуладагы глюкозанын калдыктары бири-бири менен α -1,4-гликозиддик байланыштар эмес, β -1,4-гликозиддик байланыштар аркылуу байланышкан. Целлюлозаны гидролиздегенде аралык продукт катарында дисахарид целлобиоза пайда болот. Целлюлозанын түзүлүшү схема түрүндө:



Целлюлозанын молекуласында амилозанын молекуласыныкы сыяктуу эле ар бир глюкозанын калдыктарында үчтөн бош гидроксид тобу (экинчи, үчүнчү жана алтынчы көмүртектерди/атомдорунда) болуп, анын эң жөнөкөй бөлүкчөсүн $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$ формуласы менен туюнтууга болот.

Целлюлоза менен амилоза бири-биринен конфигурациясы менен гана айырмаланса да алардын физикалык жана химиялык касиеттери таптакыр башкача болот. Маселен амилоза тамак-аш заттарына тиешелүү болуп, оной гидролизденсе, целлюлоза тамак-аш заттарына тиешелүү эмес жана ал механикалык жана химиялык таасирлерге өтө туруктуу. Целлюлоза сууда эрибей, кээ бир гана эриткичтерде эрийт. Ал эриткичтер төмөнкүлөр:

а) эки валенттүү жездин гидроксидинин аммиактагы эритмеси, б.а. Швейцердин реактиви;

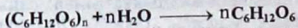
б) хлордуу цинктин же башка туздардын туз кислотасындагы эритмеси;

в) концентрацияланган күкүрт кислотасы.

Целлюлоза эригенде анын молекуласында толук эмес гидролиз жүрөт.

Швейцердин реактивинде эриген целлюлоза бир аз оптикалык активдүү ($[\alpha]_D = -3,21^\circ$).

Целлюлозаны толук гидролиздегенде глюкоза алынат. Ал үчүн адегенде целлюлозаны концентрацияланган күкүрт кислотасында эритип, андан кийин суу менен суюлтуп, узак убакытка чейин ысытуу керек:

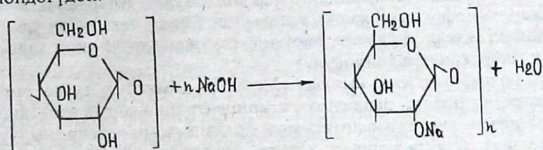


Целлюлозаны ысытканда ал балкып эрүү температурасына жетпей ажырап кетет. Кычкылтектин катышуусунда $100^\circ C$ да эле, ал эми кычкылтексиз $140-150^\circ C$ да ажыроо башталып, $260^\circ C$ дан жогорку температурада анын молекуласынан оной учуучу татаал органикалык бирикмелер менен суу бөлүнүп чыгат.

Целлюлоза көп атомдуу спирттер сыяктуу реакцияга кирип, алкоголяттарды, жөнөкөй жана татаал эфирлерди пайда кылат.

Целлюлозага концентрацияланган щелочторду таасир кылууда, экинчи көмүртектин атомундагы гидроксид тобунун суутек атому металлдар менен орун алмашып, алкоголяттар же щелоч-

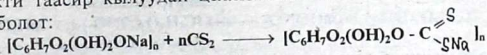
туу целлюлоза пайда болот, анткени экинчи көмүртектин атому гликозиддерди байланыштырып турган кычкылтектин атомуна жакын жайланышып, ал атомдогу гидроксид тобу башка гидроксид топторунан кычкылыраак келет. Схема түрүндө реакция төмөндөгүдөй:



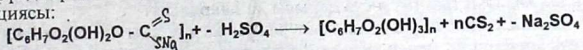
Мындай процесс мерсеризация деп аталып, кездеме өндүрүү өнөр жайларда кенен колдонулат. Мерсеризацияланган кездемелердин түрлөрү жакшырып, алар ар түрдүү түстөгү боёкторго оңой боёлот.

Щелочтуу целлюлозага сууну таасир кылуудан баштапкы продуктулар кайра алынат.

Жыгачтардан алынган щелочтуу целлюлозага күкүрттүү көмүртекти таасир кылуудан целлюлозанын ксантоген тузу пайда болот:



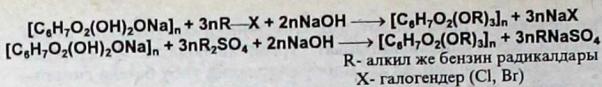
Бул туздар сууда жана суюлтулган щелочтордо эрип, вискоз эритмелерин пайда кылат. Вискоз эритмелерин өтө майда тешикчелери бар суюлтулган күкүрт кислотасынын ваннасынан (фильден) өткөрүүдөн күкүрттүү көмүртек бөлүнүп чыгып, ичке жип түрүндөгү целлюлоза (вискоза буласы) алынат. Бул процесстин реакциясы:



Вискоза буласы жасалма жибектерди жана техникада шина корддорун даярдоодо колдонулат.

Целлюлоза молекулалык массалары кичине болгон спирттерден этерификация реакциясына алдакканча жай кирет. Маселен, кадимки спирттерге органикалык кислоталарды таасир кылууда татаал эфирлер оңой эле алынса, целлюлозанын татаал эфирлерин алуу үчүн целлюлозага күчтүү ацилдөөчү реагенттер болгон кислоталардын ангидриддерин же хлорангидриддерин таасир кылуу керек.

Целлюлозанын жөнөкөй эфирлерин алуудагы жалпы метод болуп, щелочтуу целлюлозага щелочтордун катышуусунда галогеналкилдерди же алкилсульфаттарды таасир кылуу эсептелет:



Целлюлозанын жөнөкөй эфирлеринин ичинен практикада метил-, этил- жана бензилцеллюлозалар колдонулат. Алардан пласт-массалар, кинофотопленкалар өндүрүлөт. Бирок, техникада целлюлозанын татаал эфирлери, айрыкча азот жана уксус кислоталарынын эфирлери көп колдонулат.

Целлюлозанын азот кычкыл эфири же химиялык туура эмес аты нитроцеллюлоза, целлюлозага концентрацияланган азот кислотасы менен күкүрт кислотасынын аралашмасын таасир кылуудан алынат. Бул реакцияда күкүрт кислотасы катализатордун милдетин аткарып, сууну өзүнө тартып алуучу зат болуп эсептелет. Реакциянын шартына жараша нитро топ целлюлозанын үч бош гидроксид тобундагы бир, эки жана үч суутек атому менен орун алмашат:



Моно- жана динитроцеллюлозалардын аралашмасы коллоид деп аталат. Коллоксилинден сырлар, пленкалар (кино жана фото), оюнчуктар, галантерея буюмдары жасалат. Толугу менен нитрленген целлюлоза (тринитроцеллюлоза) пироксилин деген ат менен белгилүү. Пироксилин жарылгыч зат болуп, ал миналарды, бомбаларды жана гранаттарды жарууда колдонулат. Андан мылтыктын түтүнсүз дарысы да даярдалат.

Целлюлозанын уксус кычкыл эфири же ацетаты целлюлозага уксус ангидриди менен уксус кислотасынын аралашмасын таасир кылуудан алынат. Катализатор катарында күкүрт кислотасы колдонулат. Реакциянын шартына жараша нитраттар сыяктуу эле моно-, ди- жана триацетатцеллюлозалар алынат. Целлюлозанын ацетаттары нитраттардан айырмаланып, отко коркунучтуу эмес.

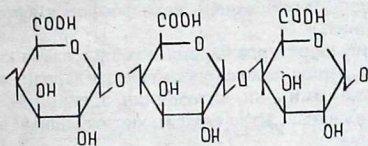
Ацетатцеллюлозалардын ичинен практикада диацетатцеллюлоза $[C_6H_8O_3(OCOSCH_3)_2]_n$ көп колдонулат. Диацетатцеллюлозадан жасалма жибектер алынат жана отко коркунучсуз болгон пленкалар даярдалат. Целлюлозалар кагаздарды алуудагы эң негизги сырьёлордун бири.

ИНУЛИН. Инулин — жалпы формуласы $(C_6H_{10}O_5)_n$ болгон, татаал гүлдүү жана кээ бир сууда өсүүчү өсүмдүктөрдүн составында кезигип, гидролиз реакциясына кирип, фруктозаны пайда кылуучу по-

лисахарид.

Инулин өтө гигроскоптуу зат. Ал ысык сууда жакшы, муздак сууда начар эрийт. Ал сахароза менен бирдей эле ылдамдыкта гидролизденет. Инулиндин эритмеси уюлданган жарыктын тегиздигин солго айландырат.

ПЕКТИН ЗАТТАРЫ. Жемиштердин ширесинде жана тамырларында кезигип, гидролиз реакциясына кирип, көп сандаган галактурон кислотасын (368 -бетти карагыла) пайда кылган полисахариддер пектин заттары деп аталат. Пектин заттарынын негизи болуп полигалактурон кислотасы же пектин кислотасы эсептелет. Алардын молекуласында галактурон кислотасынын калдыктары бири-бири менен кычкылтектин атомдору аркылуу биринчи жана төртүнчү көмүртектин атомдору байланышкан болот:



Ар түрдүү пектин заттарындагы полигалактурон кислоталарынын карбоксил топторундагы суутектин атомдору метил радикалы же металлдардын иондору менен орун алмашкан болот. Мындай заттардын молекулалык массалары 20000-200000 ге чейин жана андан да көп болот.

Пектин заттары аморфтүү порошок. Ал органикалык кислоталардын катышуусунда сахароза менен килкилдек массаны пайда кылат. Мындай массалар тамак-аш өнөр жайларында, маселен мармеладды даярдоодо колдонулат.

XV БӨЛҮМ

НУКЛЕИН КИСЛОТАЛАРЫ

Гидролиз реакциясына кирип, пиримидиндин, пуриндин туундуларын (органикалык негиздер), фураноза формасындагы пентозалардын жана фосфор кислотасынын аралашмаларын пайда кылган ири молекулалык массалуу биополимерлер нуклеин кислоталар деп аталат. Алардын молекулалык массалары бир нече миңден бир нече миллиардга чейин жетет.

Нуклеин кислоталарын гидролиздөөдөн алынган пиримидиндин туундуларына урацил, тимин, цитозин (335-бетти карагыла), пу-

риндин туундуларына аденин, гуанин жана гипоксантин (339-бетти карагыла) тиешелүү. Булардын ичинен гипоксантин өтө эле аз санда кээ бир гана нуклеин кислоталарынын составында кездешет.

Нуклеин кислоталарынын составындагы фураноза формасындагы пентозаларга D-рибоза менен 2-дезоксид-рибоза (365-366-беттерди карагыла) тиешелүү. Демек, нуклеин кислоталарынын составындагы углеводдордун жаратылышына жараша алар рибонуклеин кислоталары (РНК) жана дезоксирибонуклеин кислоталары (ДНК) болуп экиге бөлүнөт.

РНК гидролиз реакциясына кирип, реакциянын шартына жараша адегенде рибонуклеотиддер, андан кийин рибонуклеозиддер деп аталган татаал бирикмелерди пайда кылат. Гидролиз реакциясын акырына чейин жүргүзүүдө, алардан урацилдин, цитозиндин, адениндин, гуаниндин, D-рибозанын жана фосфор кислотасынын аралашмалары алынат.

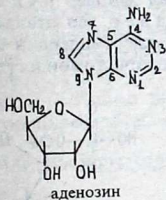
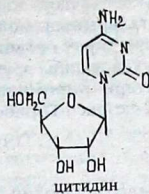
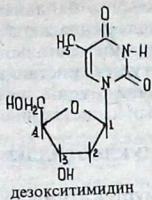
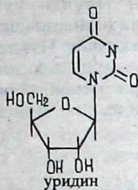
ДНК да ар түрдүү шарттарда гидролиз реакциясына кирип, дезоксирибонуклеотиддерди, дезоксирибонуклеозиддерди жана реакциянын акырында тиминдин, цитозиндин, адениндин, гуаниндин, 2-дезоксид-рибозанын жана фосфор кислотасынын аралашмаларын пайда кылат.

Демек, РНК менен ДНК бири-биринен моносахариддердин жаратылышы жана РНКнын составында пиримидиндин туундусу болгон урацилдин бардыгы, тиминдин жоктугу, тескерисинче ДНКнын составында тиминдин бардыгы, урацилдин жоктугу менен айырмаланат.

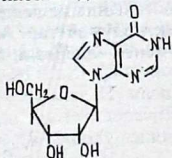
Төмөндө нуклеозиддер, нуклеотиддер жана полинуклеотиддер же нуклеин кислоталары жөнүндө кыскача токтолобуз.

А. НУКЛЕОЗИДДЕР

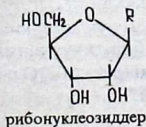
D-Рибоза менен 2-дезоксид-рибозанын фураноза формасындагы 1-көмүртектин атому пиримидин жана пурин негиздеринин калдыктарындагы азоттун атомдору аркылуу гликозиддик (C-N) байланыштарды пайда кылган бирикмелер нуклеозиддер деп аталат. Нуклеозиддерде D-рибозанын жана 2-дезоксид-рибозанын 1-көмүртек атомдору пиримидин негиздеринин 1-азот, пурин негиздеринин 9-азот атомдору байланышкан, б.а. пиримидин жана пурин негиздеринин калдыктары нуклеозиддердин молекуласында гликозиддердин (664-бетти карагыла) агликондоруна окшош. Агликондор (пиримидин жана пурин негиздеринин калдыктары) пентозалардын β -абалдарында гана жайланышат. Маселен:



Демек, нуклеозиддердин тривиалдык аттары пиримидин жана пурин негиздеринин уңгусунан башталып, агликондору пиримидин негиздери болсо — “идин”, пурин негиздери болсо — “озин” мүчөлөрү менен бүтөт. Бул эрежеге жалгыз гана пурин негизи болгон гипоксантинден пайда болгон гипоксантин -9-рибозиддин уңгусу туура келбей, ал “икозин” деп аталып, анын структурасы:



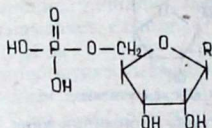
Эгерде жалпы эле пиримидин жана пурин негиздеринин калдыктарын R-тамгасы менен белгилесек, нуклеозиддердин жөнөкөйлөштүрүлгөн (кыскартылган) формулалары төмөндөгүдөй болот:



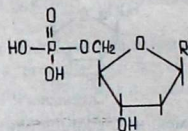
Нуклеозиддер жаратылышта байланышкан түрүндө нуклеин кислоталарынын молекулаларында жана эркин (байланышпаган) түрүндө тирүү организмдердин составында кездешет. Нуклеозиддер сууда жакшы эрүүчү түссүз кристаллдар. Алардын химиялык касиеттери пиримидин жана пурин негиздери менен D-рибоза жана 2-дезоксид-рибозанын касиеттерине окшош.

Б. НУКЛЕОТИДДЕР

Нуклеозиддердин 5-көмүртек атомдору фосфор кислотасынын калдыктары менен байланышкан татаал эфирлер нуклеозид-фосфаттар же нуклеотиддер деп аталат. Демек, рибонуклеотиддер менен дезоксирибонуклеотиддердин жөнөкөйлөштүрүлгөн (кыскартылган) структуралары төмөндөгүдөй:



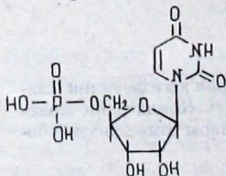
рибонуклеотиддер



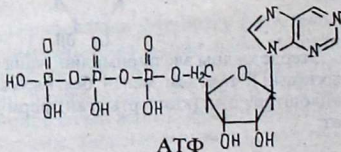
дезоксирибонуклеотиддер

Нуклеотиддердин монофосфаттарынан башка ди- жана трифосфаттары да белгилүү.

Нуклеотиддер байланышкан түрүндө нуклеин кислоталары менен кээ бир ферменттердин жана эркин (байланышпаган) түрүндө тирүү организмдердин составында кездешет. Нуклеотиддердин көпчүлүгү физиологиялык активдүү заттар. Аларга маселен уридин-5-монофосфат (УМФ) менен аденозин-5-трифосфат (АТФ) кислоталары тиешелүү:



УМФ



АТФ

УМФ жаратылышта байланышкан түрүндө нуклеин кислоталарынын (РКНнын) жана эркин түрүндө кээ бир тирүү организмдердин составдарында кездешет. Ал кадимки шартта 202°C да балкып эрүүчү түссүз кристалл; сууда жакшы эрийт.

УМФ кислотага тиешелүү ($pK_a=6,4$); анын молекуласындагы фосфор кислотасынын калдыгындагы -ОН топтору иондорго диссоциацияланууга жөндөмдүү болгондуктан, алар ар түрдүү металлдардын иондору менен туздарды пайда кылат.

УМФтин химиялык касиеттери урацил менен D-рибозанын касиеттерине окшош.

АТФ — кадимки шартта сууда жакшы эрүүчү, туруктуу туздарды пайда кылуучу түссүз кристалл. Ал жаратылышта дээрлик бардык тирүү организмдердин составында кездешет. Анын молекуласындагы Р-О-Р байланыштар гидролиз реакциясына оңой эле кирип, $\sim 8-11$ ккал/моль энергия бөлүп чыгарат. Демек, АТФнын молекусындагы энергияга бай полифосфат байланыштарынын бар экендигинин натыйжасында ал тирүү организмдердин негизги энергетикалык заты болуп эсептелет. АТФнын энергиясы тирүү организмдерде негизинен биохимиялык реакцияларга жумшалат жана булчуңдардын иштешинде маанилүү ролдорду ойнойт.

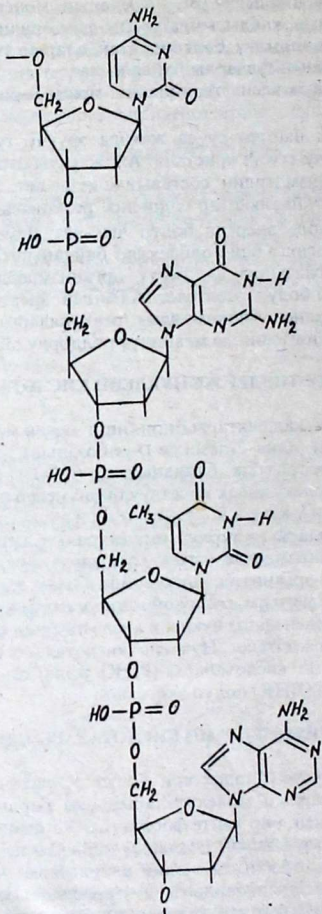
В. ПОЛИНУКЛЕОТИДДЕР ЖЕ НУКЛЕИН КИСЛОТАЛАРЫ

Нуклеотиддердин калдыктары бири-бири менен моносахариддердин (D-рибозанын жана 2-дезоксид-рибозанын) 3-жана 5-көмүртек атомдору фосфаттык байланыштар (С-О-Р-О-С) аркылуу байланышкан ири молекулалык массалуу бирикмелер полинуклеотиддер же нуклеин-кислоталары деп аталат.

Нуклеин кислоталары ар түрдүү структуралык түзүлүштөргө ээ болуп, тирүү организмдерде өзгөчө мүнөздөгү функцияларды аткарат. Алар тирүү организмдердин пайда болуу, жашоо жана өсүш процесстеринде негизги ролду ойноп, организмдерде спецификалык белоктор менен жаңы нуклеин кислоталарын синтездөөчү матрицалар болуп эсептелет. Нуклеин кислоталары (382 -бетти карагыла) рибонуклеин кислоталары (РНК) жана дезоксирибонуклеин кислоталары (ДНК) болуп экиге бөлүнөт.

1. ДЕЗОКСИРИБОНУКЛЕИН КИСЛОТАЛАРЫ (ДНК)

ДНКнын мономердик бирдиктери болуп дезоксирибонуклеотиддер эсептелет. Алардын молекулаларындагы бардык нуклеотиддер бири-бири менен бир типте фосфаттын көпүрөчөлөрү аркылуу байланышып, узун чынжырчаларды пайда кылат. ДНКнын молекулалары тармакташкан эмес жана алардын эки четки фосфаттарынан башкаларынын бардыгы диэтерификацияланган болот. Схема түрүндө ДНКнын структурасы 5-сүрөттө көрсөтүлгөн.



5-цүрөт

Жаратылыштагы ДНКнын молекулаларында оң миндеген, айрым бирлериникинде миллиондогон нуклеотиддердин калдыктары болуп, алардын молекулалык массалары өтө эле чоң.

Ар түрдүү тирүү организмдердеги ДНКнын составындагы нуклеотиддердин катыштары, алардын биологиялык жана химиялык касиеттери ар башкача. Белгилүү бир организмдерде ошолорго гана мүнөздүү ДНК болуп, алар ошол организмдерде спецификалык функцияларды аткарат.

ДНКнын макромолекулаларындагы нуклеотиддердин, тагыраак айтканда нуклеотиддердин составындагы пиримидин жана пурин негиздеринин белгилүү бир тартипте ырааттуу жайланышы алардын биринчилик структурасы деп аталат.

ДНКнын схема түрүндөгү структурасында (5-сүрөттү карагыла) пиримидин жана пурин негиздеринин калдыктары биз каалагандай жайланышкан. Бирок, чындыгында бул негиздердин калдыктары молекулада жайланыштары өтө эле ар түрдүү болот. Маселен тиминдин калдыгын -Т, адениндикин - А, цитозиндикин - С, гуаниндикин -Г, фосфор кислотасынын калдыгы - Р тамгалары менен белгилесек, ДНКнын биринин биринчилик структурасы (молекулада нуклеотиддердин жайланышы) төмөндөгүдөй: рТрАрАрАр СрГрСрТ... же мындан башкача болушу мүмкүн.

Белоктордун молекуласы сыяктуу эле ДНКнын экинчилик структурасы да белгилүү. ДНКнын макромолекулаларынын мейкиндикте жайланышы, алардын экинчилик структурасы деп аталат.

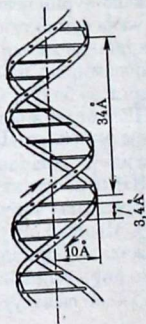
ДНКнын составындагы пиримидин жана пурин негиздеринин калдыктарында кычкылтектин, азоттун жана суутектин атомдору болгондуктан, алар бир эле молекуланын ичинде же эки ири молекулалардын ортосунда суутектик байланыштарды пайда кылат. Мындай молекулалар ар түрдүү формаларга ээ болуп, мейкиндикте гана жайланышат, натыйжада алар ДНКнын экинчилик структурасын түзөт. Чындыгында эле, азыркы мезгилде ДНКнын ар түрдүү экинчилик структуралары белгилүү. Алардын бири - ДНКнын бир чынжырлуу структурасы (ДНКнын структурасы бир эле молекуладан туруп, ал ар түрдүү формадагы структураларды пайда кылат, маселен спирал түрүндөгү). Мындай структураларда пиримидин жана пурин негиздеринин жалпак формадагы молекулаларынын калдыктары биринин үстүнө бири жайланышат (металл тыйындарды биринин үстүнө бирин үйгөн сыяктуу).

Жаратылыштагы көпчүлүк ДНКнын экинчилик структуралары полинуклеотиддердин эки молекуласынын бири-бири менен суутектик байланыштар аркылуу байланышынан пайда болгон комплекс түрүндө болот. Мындай комплекстер эки чынжырлуу нуклеин кислоталары (эки чынжырлуу ДНК) деп аталат.

Рентгенструктуралык жана химиялык анализдер көрсөткөндөй (Дж. Уотсон, Ф. Кларк) эки чынжырлуу нуклеин кислоталары мейкиндикте спирал түрүндөгү кош кабат структураларды пайда кылат (6-сүрөт).

ДНКнын спирал түрүндөгү кош кабат структураларындагы эки молекуланын полинуклеотиддери бири-бири менен эшилген түрдө болот. Спиралды фосфор кислотасынын полиэфирлери пайда кылат.

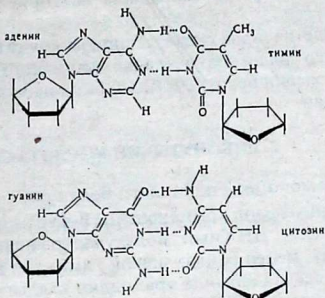
ДНКнын кош кабат структураларынын составындагы жалпак формадагы пиримидин жана пурин негиздеринин калдыктары спиралдын ичин көздөй анын огуна перпендикулярдуу багытталган. Суутектик байланыштар эшилген эки полинуклеотиддин бириндеги пиримидин негизинин калдыгы менен экинчисинин белгилүү гана пурин негизинин калдыгынын ортосунда пайда болот. Мындай белгилүү пиримидин менен пурин негиздеринин ортосундагы жупташуу комплементардык жупташуу деп аталат.



6-сүрөт

ДНКнын спирал түрүндөгү кош кабат структуралардагы комплементардык жуптардын биринчи полинуклеотиддеги адениндин калдыгына экинчи полинуклеотиддеги тиминдин калдыгы, цитозиндин калдыгына гуаниндин калдыгы же биринчи полинуклеотиддеги тиминдин калдыгына экинчи полинуклеотиддеги адениндин калдыгы, гуаниндин калдыгына цитозиндин калдыгы туура келет, б.а. эшилген структурадагы эки молекуланын бириндеги адениндин саны экинчисиндеги тиминдин санына, цитозиндин саны гуаниндин санына барабар.

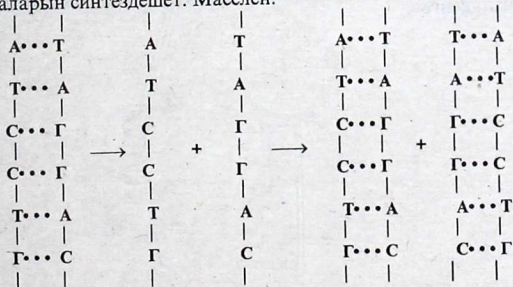
ДНКнын кош кабат структурасындагы комплементардык жуптардын схемасы:



Демек, спирал түрүндөгү кош кабат структуралардын өзүгүндөгү пиримидин менен пурин негиздеринин ортосунда суутектик байланыштар болгондуктан, алар эки молекуланы белгилүү гана бир аралыкта кармап турат. Алардын диаметри 20\AA га барабар.

ДНКнын спирал түрүндөгү кош кабат структураларынын бир түрмөгүнүн (витогунун) аралыгы 34\AA га барабар. Бир түрмөктө 10 жуп пиримидин жана пурин негиздеринин калдыктары жайланышат.

Белгилүү шарттарда спирал түрүндөгү ДНКнын кош кабат структуралары эки нуклеин кислоталарына ажырайт. Алардын ар бир нуклеин кислоталарынын матрицаларынын ролун аткарып, кайра жаңы так өзүлөрү сыяктуу, комплементардуу жупташкан, спирал түрүндөгү кош кабат структураларга ээ болгон нуклеин кислоталарын синтездешет. Маселен:



Мындай процесс, б.а. ДНКнын спирал түрүндөгү кош кабат структурасын кайрадан калыбына келтирүү р е д у п л и к а ц и я деп аталат.

Тирүү клеткаларда синтезделип алынуучу белок заттардын составын жөнгө салып туруу, жаңы тукумдарга алдыңкы тукумдардын толук элесин берүү ДНКнын биологиялык функциясы менен байланышкан.

2. РИБОНУКЛЕИН КИСЛОТАСЫ (РНК)

РНКнын мономердик бирдиги болуп рибонуклеотиддер эсептелет. Алардын углевод компонентине β -фураноза формасындагы Д-рибоза тиешелүү. ДНКнын молекулаларындагы углеводдун 1-көмүртек атому менен байланышкан тиминдин калдыгынын ордуна РНКнын молекулаларында урацилдин калдыгы болот. Калган түзүлүштөрү боюнча РНК менен ДНК бири-биринен айырмаланбайт. Молекулалардын ортосундагы кошумча байланыштар да РНК менен ДНКда бирдей жана бир типтүү.

Ар түрдүү организмдердеги РНКнын составындагы нуклеотиддердин катышы, алардын биологиялык жана химиялык касиеттери ар башкача, б.а. ар бир тирүү организмдердин өздөрүнө гана мүнөздүү рибонуклеин кислоталары болот.

Тирүү клеткаларда жаңы белок заттарды синтездөө –РНКнын биологиялык функциясы менен байланышкан. Белок заттарды синтездөө процесси – тирүү организмдердин протоплазмаларынын рибосомдорунда, белгилүү бир ферменттердин катализатор катарында катышуусунда жүрөт.

ДНКга салыштырганда РНКнын структуралык түзүлүштөрү жана алардын организмдеринде аткара турган функциялары азыраак изилденген.

АДАБИЯТТАР

- А.Н.Несмеянов, Н.А.Несмеянов. "Начало органической химии". Книга первая, книга вторая. М. 1974.
- О.Я.Нейланд. "Органическая химия", ВШ, 1990.
- Р.Моррисон, Р.Бойд. "Органическая химия". Перевод с английского. "Мир", 1974.
- Дж.Робертс, М.Касерио. "Основы органической химии", т. 1 и 2. Перевод с английского. "Мир", 1978.
- З.Гауптман, Ю.Грефе, Х.Ремане. "Органическая химия". Перевод с немецкого. "Химия", 1979.
- А.Терней. "Современная органическая химия", т. 1 и 2. Перевод с английского. "Мир", 1981.
- А.А.Петров, Х.В.Бальян, А.Т.Трощенко. "Органическая химия", ВШ, 1981.
- Ф.Кери, Р.Сандберг. "Углубленный курс органической химии", Книга 1, книга 2. Перевод с английского. М. "Химия", 1981.
- Дж. Марч. "Органическая химия". Перевод с английского. М. "Мир", т. 1,2,3, 1987, т. 4, 1988.
- "Общая органическая химия". Перевод с английского. М. "Химия", т. 1, 1981, т. 2,3, 1982, т. 4, 1983, т. 8,9, 1985, т. 10, 1986.
- С.А.Адылов. "Органикалык химия". II бөлүк, Фрунзе, КМУ, 1980.

МАЗМУНУ

Карбоциклдүү бирикмелер.....	3
I Бөлүм. 1. Алициклдүү углеводороддор жана алардын туундулары.....	3
2. Моноциклдүү углеводороддор.....	8
3. Би- жана полициклдүү каныккан углеводороддор.....	28
II Бөлүм. Ароматикалык углеводороддор же арендер.....	31
Бензол катарындагы арендер. 1. Бензол жана анын түзүлүшү.....	32
2. Бензолдун гомологдору, алардын изомерлери жана номенклатуралары.....	36
3. Бензол катарындагы арендерди алуу жана алардын касиеттери.....	38
4. Бензолдун ядросундагы орун алмашкан атомдордун жана атомдордун топторунун экинчи орун алмашуучу электрофилдик реагенттерди багыттоосу.....	53
III Бөлүм. Ароматикалык галогендүү бирикмелер же галогенарендер.....	67
IV Бөлүм. Ароматикалык сульфокислоталар же аренсульфокислоталар жана алардын туундулары.....	78
V Бөлүм. Ароматикалык оксибирикмелер же оксиарендер.....	85
А. Аренолдор же фенолдор.....	86
Б. Арилалканолдор.....	113
VI Бөлүм. Ароматикалык нитробирикмелер же нитроарендер.....	116
VII Бөлүм. Ароматикалык аминдер же ариламиндер.....	129
VIII Бөлүм. Ароматикалык diaзобирикмелер же diaзоарендер.....	144
IX Бөлүм. Ароматикалык альдегиддер жана кетондор (ароматикалык оксибирикмелер).....	156
А. Ароматикалык альдегиддер.....	157

Б. Ароматикалык кетондор.....	166
В. Хинондор.....	173
Х Бөлүм. Ароматикалык карбон кислоталары (арен кислоталары).....	179
А. Бир негиздүү ароматикалык кислоталар (аренмонокарбон кислоталары)	180
Б. Эки жана көп негиздүү ароматикалык кислоталар (аренди-жана аренполикарбон кислоталары).....	193
XI Бөлүм. Көп ядролуу ароматикалык углеводороддор (көп ядролуу арендер) жана алардын туундулары.....	199
А. Бензолдун ядролору бири-бири менен түздөн-түз байланышкан конденсацияланбаган көп ядролуу ароматикалык углеводороддор жана алардын туундулары.....	200
Б. Бензолдун ядролору шакекчеге кирбеген көмүртектин атомдору аркылуу байланышкан көп ядролуу ароматикалык углеводороддор жана алардын туундулары.....	204
В. Конденсацияланган көп ядролуу ароматикалык углеводороддор жана алардын туундулары.....	215
XII Бөлүм. Бензолдун шакекчеси жок ароматикалык бирикмелер.....	247
XIII Бөлүм. Гетероциклдүү бирикмелер.....	258
А. Беш мүчөлүү, бир гетероатомдуу гетероциклдүү бирикмелер.....	260
1. Фуран.....	267
2. Тиофен.....	275
3. Пиррол.....	282
4. Индол.....	291
5. Карбазол	301
Б. Циклде эки жана андан көп гетероатому бар беш мүчөлүү гетероциклдүү бирикмелер.....	303
1. Пиразол.....	304
2. Имидазол.....	309
3. Тиазол.....	311
В. Бир гетероатомдуу алты мүчөлүү гетероциклдүү бирикмелер.....	312
1. Пиридин.....	312
2. Хинолин.....	323
3. Изохинолин.....	327
4. Акридин.....	329
Г. Эки гетероатомдуу алты мүчөлүү гетероциклдүү бирикмелер.....	331

XIV Бөлүм. Углеводдор.....	340
А. Моносахариддер.....	341
Б. Олигосахариддер.....	370
В. Полисахариддер.....	375
XV Бөлүм. Нуклеин кислоталары.....	381
А. Нуклеозиддер.....	382
Б. Нуклеотиддер.....	384
В. Полинуклеотиддер же нуклеин кислоталары.....	385
1. Дезоксирибонуклеин кислоталары (ДНК).....	385
2. Рибонуклеин кислоталары (РНК).....	390
Адабияттар.....	391

Учебное издание

**Адылов Султан Адылович
Асапов Усен Асанович**

**ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
II часть**

Учебник для студентов высших учебных заведений

Бишкек, Издательский Дом «Кыргызстан»
На кыргызском языке

Окуу куралы

**Адылов Султан Адылович
Асапов Усен Асанович**

**ОРГАНИКАЛЫК ХИМИЯ
II бөлүк**

Жогорку окуу жайларынын студенттери учун окуу китеби

Редактору Э. Ахматбекова
Сүрөт редактору К. Коёналиев



887368