

**TÜRKMENISTANYŇ BILIM MINISTRIGI
MAGTYMGULY ADYNDAKY TÜRKMEN
DÖWLET UNIWERSITETI**

D. GADAMOW, J. NOBATOW, A. ÖWEZDURDYÝEW

ORGANIKI SINTEZ

**Türkmenistanyň Ýokary okuw mekdepleri üçin
okuw gollanmasy**

**Türkmenistanyň Bilim ministrligi tarapyndan
hödürlenilýär**

AŞGABAT – 2010

D. Gadamow, J. Nobatow, A. Öwezdurdyýew

Organiki sintez. Ýokary okuw mekdepleri üçin
okuw gollanmasy. – A.:

Türkmen döwlet neşirýat gullugy, 2010. 119 sah

Giriş

Organiki sintez ders we ylym hökmünde

Hormatly Prezidentimiziň ýolbaşçylygynda ekologiýa taýdan howpsuz önümçiligi döretmäge, öndebaryjy tehnologiýalary ornaşdyrmaga, daşky gurşawy goramaga we tebigy serişdeleri rejeli peýdalanmaga gönükdirilen çäreler toplumyny yzygiderli durmuşa geçirilýär. Hormatly Prezidentimiz milli ykdysadyýetimizi döwrüň anyk ýagdaýlaryna, ýigrimi birinji asyryň talaplaryna laýyk gelýän ýokary öndürjilikli hem-de dünýä bazarlarynda bäsleşige ukyply önümleri öndürmegiň möçberlerini artdyrmaga mümkinçilik berýän täze tehnologiýalary önümçilige girizmek barada köp işleri amala aşyrýar. Ýakyn geljekde ylmyň we tehnologiýanyň soňky gazananlary ornaşdyrmak bilen ýurdumyzda ýerli çig mallaryň esasynda işlejek bu kärhanalar diňe içki bazary üpjün etmek bilen çäklemän, eýsem bu möhüm önümleri dünýä bazaryna çykarmaga hem mümkinçilik berer. Bu zawodlar beýik Galkynyşlar zamanasynda ykdysadyýetiň mundan beýläk hem ösmegine goşant goşar. Beýik Galkynyşlar Täze özgertmeler zamanasynda Hormatly Prezidentimiz Gurbanguly Berdimuhamedowyň taýsyz tagallalarynyň netijesinde dünýäniň ösen derejesindäki täze tehnologiýalary ýurdumyza ornaşdyrmak üçin ylmy binýadyň kemala gelendigini aňladýar. Bu bolsa türkmen halkynyň eşretli ertirini üpjün etmekde esasy badalgadyr.

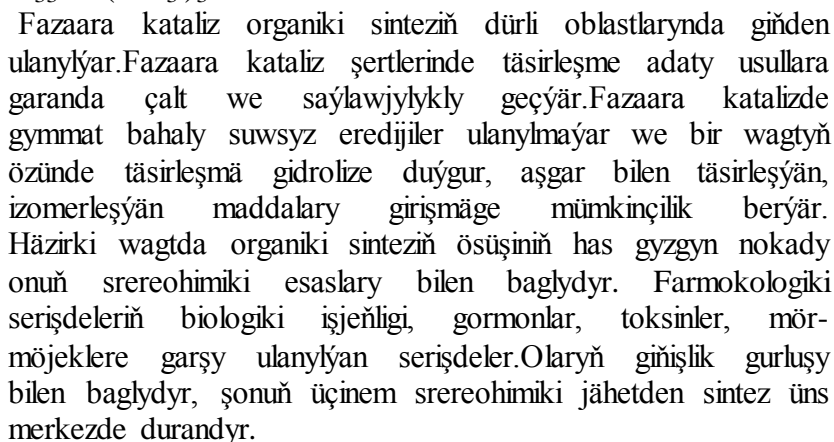
Sintez organiki himiýanyň möhüm düzüm bölegidir, ilki başda sintetiki işlerde çylşyrymly tebigy birleşmeleri dargatmakdan ybarat boldy. 1783-nji ýylda K.W. Şeele sianowodorod kislotanyň sintezini, 1816-njy ýylda I.W. Debereýner suw bugy bilen kömürden demir turbajygyň kömegi bilen uglewodorodlaryň emele gelmegini öwrendi. Organiki sinteziň ulgamlaýyn ösüşi XIX asyra degişlidir.

Organiki himiýanyň kanunlary, onuň sintetiki mümkinçiliginiň we barlag usullarynyň baýlygy, täsirleşmäniň

mehanizmini öwrenmek, bularyň esasynda häzirki wagtda organiki sintez ösýär. Organiki sintezi tejribehana (düýpli fundamental) we senagat usullarynda bölünýär. Öz gezeginde senagat organiki sintez agyr (nebtchemiýa, polimer metallaryň önümçiligini, esasy başlangyç maddalaryň önümçiligi) we inçe organiki sintez. Inçe organiki sinteziň has ähmiýetli ugurlydyr. Saglygy saklaýyş üçin biologiki işjeň birleşmeleriň sintezi (himioterapewtiki we farmokologiki serişdeler, gormonlar, witaminler we ş.m.) we oba hojalygy-pestisidler (oba hojalyk ekinlerine zyýan berýän zyýankeşler, mallary parazitlerden goramak, ösümlikleriň ösüşini sazlamak üçin ulanylýan maddalary almak) dürli ähmiýetli boýaglar, fotografiki we informasiýasyny bellige almagyň beýleki serişdelerini; polimer materiallar üçin himiki goşundy (termo we ýagty durnuklaşdyryjylar), plastmassalar üçin plastifikatorlar, organiki flotasion reagentler, metallaryň korroziýasynyň inhibitorlary, himiki reişjeňleriň hem-de aýratyn arassa organiki maddalaryň sintezi we ýene-de köp sanly beýleki ugurlar. . Inçe organiki sinteziň 3-sany aýratynlygy aşakdakylardan ybarat:

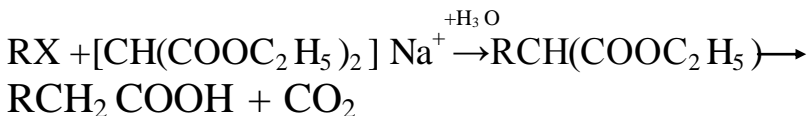
- 1) Köp basgançaklylyk we organiki birleşmeleriň sintezi üçin tehnologiýa hadysalaryň çylşyrylylymy
- 2) Öndürilýän önümiň mukdarynyň oňnositel azlygy
- 3) Uly we ýeterlik çalt üýtgeýän nomenklatura

Inçe organiki sintez, organiki himiýanyň bir bölegi hasaplanýar. Inçe organiki sinteziň ylmy esaslaryny döretmek, täze täsirleşmeleri gözlemekden we olaryň mehanizmini öwrenmekden, sinteziň täze usullaryny hem-de organiki birleşmeleriň derňewiniň täze fiziki-himiki usullaryny döretmekden, umumy strategiýany işlemekden, çylşyrymly sinteziň ýollaryny we usulýetini düzmekden ybarat. Şeýlelikde, bu ugur, sintetiki organiki himiýanyň umumy ylmy esaslaryny

$$+ \quad \quad \quad - \quad \quad \quad + \quad \quad \quad - \quad \quad \quad +$$


9

“sinton” düşüňjesi peýdalanylýar. Sinton bu mümkin bolan struktura birligidir. Sinton düşüňjesiniň gysga we gowy görkezijili CH_2COOH -toparyň natriýmalon efiriniň kömegi bilen girizilmegidir.

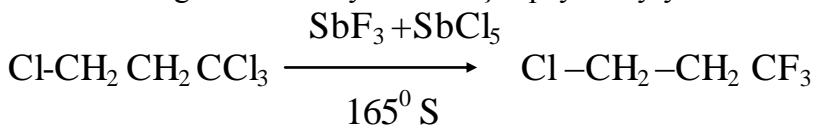


Bu ýerde CH_2COOH -degişli sinton, natriý malon efir-reagent. Bu sintony girizmäge mümkinçilik berýär. Bu ýerden, görnüşi ýaly organiki sinteziň ösüsi üçin täze elýeterli, arzan we uly mümkinçiligi bolan başlangyç maddalary, sintonlary we täsirleşme üçin umumy ähmiýetli netijeli maddalary peýdalanmaly. Şeýle reagentlere organiki sintezde giňden peýdalanylýan-malon, asetouksus efir, akrilonitril (sianoetil topary gizirmek üçin); Karbenler we kiçi sikli döretmek; fosforanlar molekula ikili baglanyşygy gizirmek üçin we uglerod skleti emele getirmekde uniwersal usul hökmünde peýdalanylýar. Birelektronly okislenme-gaýtarylma we zynjyr erkinradikal täsirleşmeler gözlegleri üznüksiz ösýär, strukturasy boýunça ýönekeý hem-de amaly ähmiýetli möhüm birleşmeleri almakda giňden peýdalanylýar, meselem, şahalanan karbon kislotalary, laktonlar, poligalogenalkonlar we beýlekileri görkezmek bolar. Radikal täsirleşmelerde peroksidler we köplenç-üýtgeýän walentli metallaryň birleşmeleri. Organiki sintezde metal we elementorganiki birleşmeleri peýdalanmak ösýär.

Ähli organiki birleşmeleriň esasy uglerod skleti hasaplanýar we organiki birleşmeleriň sintez usulyny hut şu boýunça toparlara bölýärler. Sintetiki täsirleşme hadysasynda bu uglerod skletinde nähili üýtgeşmeler bolup geçýär. Şondan ugur alyp, 4 sany topar täsirleşmeleri tapawutlandyryýar.

1. Täsirleşmäniň önüminiň uglerod skleti başlangyç maddanyň uglerod zynjyryň üýtgemezligi bilen geçýär. Bu ýere köp sanly

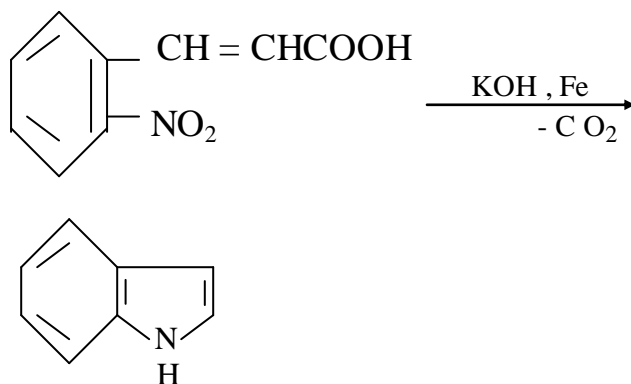
täsirleşme galogenirleme, nitirleme, sulfirleme, deýteroçalyşma, okislenme, gaýtarylama we beýlekiler, meselem senagatda freonlary almak üçin peýdalanylýar.



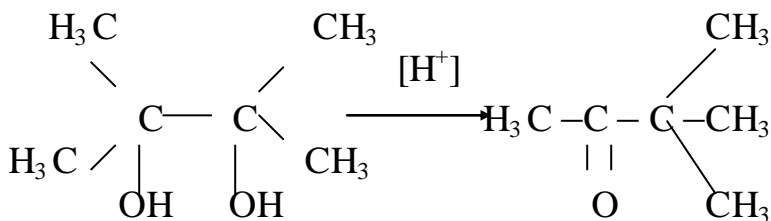
Bu ýerde uglerod skleti üýtgemän geçýän, gysga baglansygy emele getirýän eliminirlenme täsirleşmeler deňişli.

Täsirleşmäniň önüminiň uglerod skleti täze uglerod-uglerod baglansygyň emele gelmeginiň maddanyň molekulalaryndan gurulýar. Bu täsirleşmeler uglerod zynjyryň uzalmagynyň hasabyna geçýär we konstruktiv täsirleşmeler diýip atlandyrylýar. Konstruktiv täsirleşmeler öz gezeginde 3-sany uly topara bölünýär. Birinji iň uly we möhüm, topara ion täsirleşme girýär, onda bir organiki molekula nukleofil, beýlekisi-elektrofil bölejik hökmünde girýär. Ion täsirleşmeler içki we molekulýarara täsirleşmeler hökmünde amala aşyrylýar. İçki molekulýarara täsirleşme siklleriň emele gelmegine getirýär. Ikinji topar dürli siklobirleşme täsirleşmelere deňişli bolan konstruktiv täsirleşmeler, üçünji okislenme-gaýtarylama täsirleşmeler ketonlardan ýa-da benzoïn kondensasiýadan pinakonlaryň sintezidir.

Başlangyç birleşmäniň strukturasynyň bölekleyin bozulmagy netijesinde uglerod skleti emele gelýär. Bu täsirleşmeler dekarboksilirlemek hadysany netijesinde uglerod zynjyrynyň gysgalmagy bolup geçýär. 1869-njy ýyl Baýer we Emmerling öz “Indolyň sintezi” diýen makalalarynda o-nitrokoriç kislotasyndan indoly alyşsyny habar berdiler.

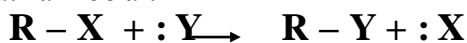


Başlangıç birleşiminin uglerod skletinin tazedən gurulması netijesinde uglerod skleti emele gəlir, bu-təsirləşmə gəytdən toparlanma boyunca keçir. Klassiki misal-pinakon-pinakolin gəytərlmə toparlanma:

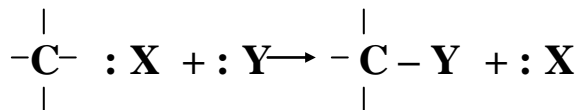


Bölüm 1. Doğan uglerod atomyndaky nukleofil çalışma reaksiyası

Organiki sintezde nukleofil çalışma reaksiyası has köp ulanyılır. Doğan uglerod atomyndaky nukleofil çalışma reaksiyasynyñ şeyle aňlatmak bolar:



Substrat reagent üçün.



Bu reaksiýada substrat $\text{C}^{\delta+}$ - $\text{X}^{\delta-}$ polýar baglanyşyk saklaýar we bölünmeýän jübüt elektron saklaýan nukleofil reagenti bilen özara täsirleşýär. Reaksiýanyň önümünde C-Y täze baglanyşyk nukleofiliň elektronlarynyň hasabyna emele gelýär. Tejribehanada köplenç substrat hökmünde galogenönümelri, azrak arilsulfokislotasynyň we kükürt kislotasynyň efirleri, spirtler, ýönekeý efirler, aminler, oniý duzlary ulanylýar.

Nukleofil orun-tutma ion tipli (polýar) reaksiýalara degişli şonuň üçnem başlangyç maddanyň molekulasy- substrat (RX)- polýarlaşan bolmaly. Substratyň polýarlaşmasy orun-tutujynyň X elektronoakseptor häsýetleriniň hasabyna amala aşyrylýar, ol ýeterlik uly elektrootrisatelige eýe bolmaly. Bu reaksiýa substratyň molekulasynda G-baglanyşygyň geterolitiki üzülmegi bilen geçýär; X oruntutujy elektron jübüt bilen bile gidýär. Nukleofil reagent- elektron jübütli ionlary, substrat-onuň akseptory.

Nukleofil reagentler

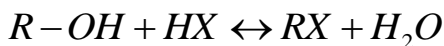
$:\text{Nu} = \text{Hal}^-, \text{HO}^-, \text{RO}^-, \text{H}_2\text{N}^-, \text{NS}^-, \text{HS}^-, \text{RS}^-$ we beýlekiler (anionlar)

$:\text{Nu} = \text{HÖH}, \text{RÖH}, \text{NH}_3, \text{RNH}_2, \text{HSH}, \text{RSH}$ we beýlekiler (bitarap molekulalar)

Nukleofil häsýete doýmadyk we aromatiki birleşmeler eýedirler. Substratlar bolup položitel zaryadlanan reaksiýa merkezi saklaýan polýar molekulýar bolup biler: alkilgalogenidler, spirtler, monoalkilsulfatlar, toluolsulfatlar (rozilatlar) we beýleki maddalar.

Nukleofil çalyşma reaksiýasyna mysallar:

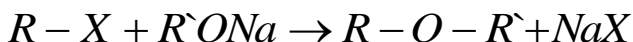
1. Spirtleriň galogenönümleri we beýleki organiki däl kislotalar bilen özara täsiri:



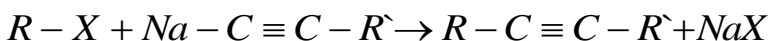
2. Galogen önümleriň aşgar sredasyndaky gidrolizi:



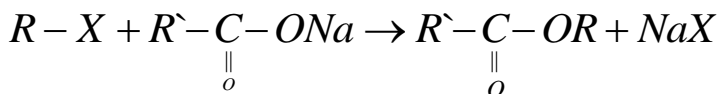
3. Galogen önümlerden we alkogolyatlardan ýönekeý efirleriň alnyşy:



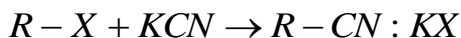
4. Alkiniň sintezi:



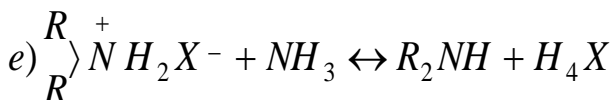
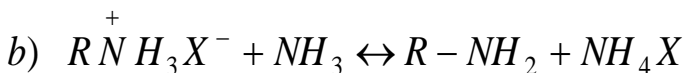
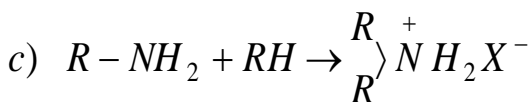
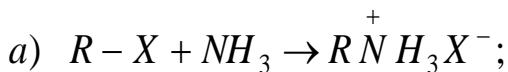
5. Galogenönümlerden we karbon kislotalaryň duzlaryndan çylşyrymly efirleriň sintezi:



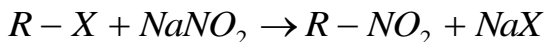
6. Nitrilleriň sintezi:



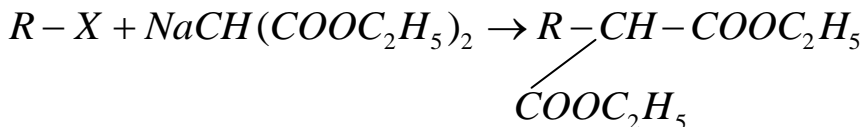
7. Aminleri we amniagy alkilirlmek:



8. Nitrobirleşmeleriň sintezi:



9. Alkilmalon efirleriň sintezi:

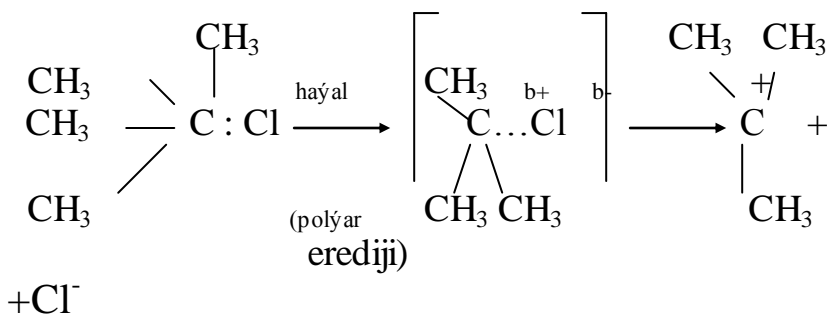


Sintezlemek üçin kadaly şertleri saýlap almakda reaksiýanyň mehanizmi, täsirleşýän maddalaryň gurluşygynyň täsiri, reaksiýasynyň sredasy we beýleki goşmaça täsirleri hasaba almak zerur bolup durýar.

Doýan uglerod atomyndaky nukleofil çalyşma reaksiýasynyň mehanizmi

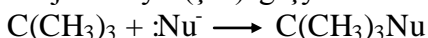
S_N1 mehanizm boýunça üçülenji-butilhloridň aşgar sredadaky gidrolizini görkezmek bolar. Reaksiýa polýar eredijiniň gatnaşmagynda iki stadiýa boýunça geçýär. Birinji haýal stadiýada substratyň molekulasyň karboniý we hlrid-aniona getereolitiki dargamagy bolup geçýär.

Birinji stadiýa:



ionlar (solnatirlenen)

Ikinji stadiýa (çalt) geçýär.



Ýokarda görkezlen reaksiýa aşadaky deňleme boýunça aňladylýar:

$$V = k [(\text{CH}_3)_3\text{CCl}]$$

reaksiýanyň jemleýji tizligi diňe alkilhloridň konsentrasiasyna bagly bolup :

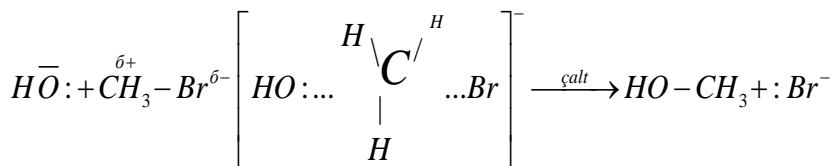
OH ionlaryň konsentrasiasyna bagly däldir.

Monomolekulýar nukleofil orun-tutma reaksiýalarynda köne baglansygyň üzülmeği we täze baglansygyň emele gelmeği dürli wagtda geçýär olara asinhron reaksiýalar diýilýär.

Alifatiki birleşmelerde nukleofil çalyşma reaksiýasy köp ulanylýar. Doýan alifatiki birleşmelerde geçýän nukleofil çalyşma reaksiýalar bimolekulýar (S_N2) we monomolekulýar (S_N1) nukleofil çalyşma reaksiýasynyň mehanizmi boýunça geçýär.

a) Bimolekulýar nukleofil çalyşma reaksiýasynyň mehanizmi.

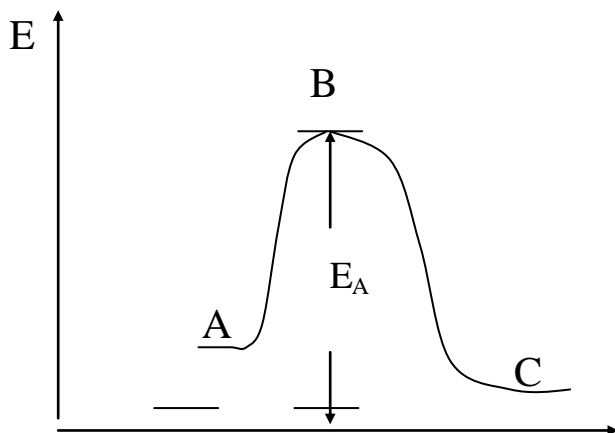
Bromly metiliň aşgaryň suwly erginindäki gidrolizi bimolekulýar nukleofil çalyşma reaksiýasyna mysal bolup biler:



Bitarap bitarap erginde bromly metiliň gidroliziniň tizligi örän az, eger-de aşgar goşulsa onda reaksiýasynyň tizligi täsirleşýän maddalaryň konsentrasiýasyna gönüden göni bagly bolup durýar:

$$V = R[CH_3Br][OH^-]$$

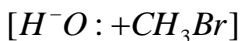
Reaksiýa iki böleginiň çakyşmagy netijesinde geçýär, ýagny gidroksil –anionyň we metilbromidiň mollekularasynyň çakyşmagy netijesinde nukleofil reagenti bolan gidroksil-anion CH₃Br substratyň elektrostatiki tarapdan amatly ýeri bolan položitel merkezine hüjüm edýär. Şu ýagdaýda bromyň birmeňzeş zaryadly atomy täsir edip bilmeýär. Doýan uglerod atomyndaky nukleofil çalyşma reaksiýasynyň S_N2 geçýär we mehanizminiň energetiki diagrammasyny şeýle görkezmek bolar.



Reaksiýanyň koordinatasy

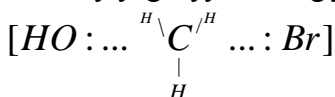
A-başlangyç maddalaryň energiýasy

E_a- işjeňleşme energiýasy

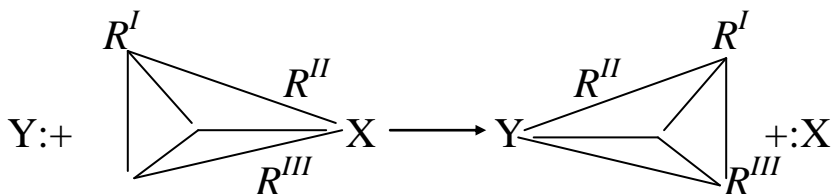


B- geçiş ýagdaýynyň energiýasy

C-soňky ýagdaýyň energiýasy



Bimolekulýar nukleofil orun-tutma reaksiýalar üçin kesgitli stereohimiki aýratynlyklar mahsusdyr. Nukleofil reagent substrata gysyp çykarylýar X oruntutujynyň ters tarapyndan girýär



I we III merkezi uglerod atomy sp^3 -ýagdaýa degişli; II-merkezi uglerod atomy sp^2 -ýagdaýa degişli .

Geçiş ýagdaýy emele gelende X, Y we uglerodyň merkezi atomy bir okda ýerleşýär. Bu pursatda uglerod atomy sp^2 – ýagdaýa geçýär we üç C-baglanşyk reaksiýa gatnaşman, bir tekizlikde ýerleşýärler, iki sany piramidany emele getirýärler. Soňra C-X köne baglanşyk üzülýär we uglerod atomy ýene-de sp^3 –ýagdaýa geçýär, reaksiýanyň öňüni tetraedr görnüşinde emele gelýär, konfigurasiýasy boýunça başlagyja garşylykly. (1-nji surat)

Bu hadysa zontigň ýel boýunça aýlanmasy bilen deňeşdirilýär. Konfigurasiýanyň şeýle üýtgemegine “Walden aýlanmasy” ýada “Konfigurasiýanyň aýlanmagy”.

Eksperimental barlaglaryň görkezşi ýaly, nukleofil orun-tutma reaksiýanyň tizligi we mehanizmi alkil toparyň tebigatyna eýe.

Eger-de reaksiýa metil topar gatnaşsa onda reaksiýa bimolekulýar orun-tutma mehanizm (S_{N2}) boýunça geçýär. Hataryň soňraky aralarynda elektrodonor häsýetleri ýokarlanýar; olarda merkezi uglerod atomynda (C^{b+}) bölünýän topara (X) elektron ýeňil geçirilýär üçülenji butil toparda elektrodonor häsýetler güýçli ýüze çykýar.

Alkil toparyň gurluşyna baglylykda mono we bimolekulýar reaksiýalaryň tizligi aşakdaky ugurlarda üýtgeýär.

S_{N2} tipli reaksiýada tizligiň ýokarlanmagy

$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$, $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$, ýokary n-radikallar, $(\text{CH}_3)_2\text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$, $(\text{CH}_3)_3\text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$

S_{N1} –tipli reaksiýada tizligiň ýokarlanmagy

Reaksiýanyň gidişinde substratyň molekulasyndan orun-tutujy topar bölünýär.

Substratyň molekulasynda G-baglansygyň getereolitiki üzülmegi bu baglansygyň dissosiasiýa energiýasy az boldygyça ýeňil amala aşyrylýar.

C-J baglansyk ýeňil bölünýär we alkilogidler S_N tipli reaksiýalarda ähli alkilgalenidler reaksiýa ukuply.

Anionlar-doly otrisatel zarýadlanan bölekler-has güýçli olara degişli bolan bitarap maddalara garanda has güýçli nukleofil häsýete eýe.

Meselem, RO^- , HO^- , RS^- , anionlar ROH , HOH , RSH , tipli maddalara garanda güýçli nukleofil reagentler hasaplanýar.

Reagentiň nukleofilligi eger-de onuň düzüminde elektrodonor orun-tutujylyk bolsa artýar, sebäbi nukleofil reagentiň reaksiýa merkeziniň elektron dykzlygyny ýokarlandyryýar.

Şeýle hem RO^- we RNH_2 degişlilikde HO^- we NH_3 garanda has reaksiýa ukuply.

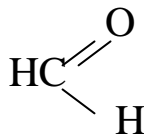
Bu ýerde alkil radikalla ($\text{R} \longrightarrow \text{O}^-$ we $\text{R} \longrightarrow \text{NH}_2$) položitel induksion effekti (+ J effekt) ýüze çykarylýar. Ýokary reaksiýa ukuplylyk durnuksyz anionlar üçin häsýetlidir, ilkinji nobatda karbanionlar;

Reaksiýanyň mehanizmine eredijiler we katalizatorlar hem täsir edýär. Eredijileri we katalizatorlary 3-topara bölýärler. Birinji topara nukleofil we bir wagtyň özünde elektrofil häsýetli

eredijiler degişli, meselem suw (HOH), spirtler (ROH), etilenglikol (HO- CH₂ CH₂ -OH), kislotalar (HCOOH, H₂ SO₄), ammiak (NH₃), formamid (H).

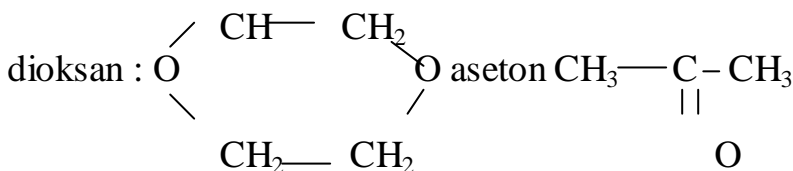
Bu birleşmeleriň nukleofil häsýeti atomynda jübütleşmedik elektron jübtüniň bolmagy, elektrofilligi bolsa-wodorod baglanşyk emele getirmek ukyby bilen kesgitlenýär. Olar S_{N1} mehanizm boýunça reaksiýa geçmegini ukyplandyryär.

Erediji polýar boldugyça onuň solwatirleýji ukyby güýçli ýüze çykýar, reaksiýanyň tizligi ýokary bolýar. Has güýçli solwatirleýji proton erediji kükürt kislota (H₂ SO₄), garynja kislota (HCOOH), suw (HOH), metanol (CH₃ OH), formamid (-----) hasaplanýar .



Ikinji topara nukleofil häsýetli eredijiler degişli. Bu polýar aproton eredijiler:

ýönekeý efirler (R — O — R),



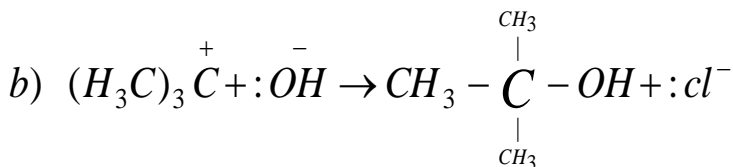
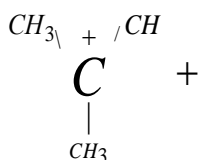
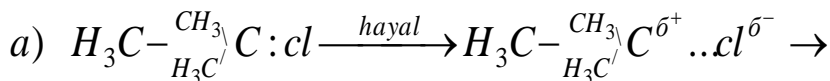
Nitrometan CH₃—NO₂

dimetilsulfoksid (DMSO) CH₃=SO-CH₃

Bu eredijiler jübitleşmek elektron jübtini saklaýar. Olar kationlary solwatlaşdyrýarlar anionlar otnositel erkin galýarlar, şonuň üçinem nukleofil reagentler ýokary reaksiön ukyplylygyny saklaýarlar. Aprotön eredijilerde S_N2 –tipli reaksiýalar ýeňil geçýär. Üçünji topara elektrofily häsýetli katalizatorlar degişli. Bu Lýusyň ähli kislotalary, meselem bor, alýuminiý, sink, surma, simap, mis, kümüş galogenidleri şeýle hem Ag^+ iony. Lýusyň kislotalary elektrofily häsýetlere eýedir, olar anionlary durnuklaşdyrýar. Kationlaryň durnuklylygy eredijiler bilen amala aşyrylýar.

Monomolekulýar nukleofil çalyşma reaksiýasynyň mehanizmi.

Aşgar sredasyndaky tret-butillloridiň gidrolizi monomolekulýar nukleofil çalyşma reaksiýasyna mysal bolup biler. Reaksiýa iki basgançakda geçýär. Birinji haýal basgançagynda substratyň molekulasy geterolitiki dargap karbon ionyny we hlorid –anionyny emele getirýär. Aralyk geçiş ýagdaýda C-Cl baglanyşygyň uzynlygy ulalyp başlaýar. Soňra Cl-anionyna, ýagny bölünip aýrylýan topara elektronlar süýşip başlaýar. Eredejiniň täsiri netijesinde ionlara dargaýar. Birinji basgançakda solwatlaşan baglanyşygynyň üýtgemegi diňe bir molekulada ýagny üçülenji-butillloridde bolup geçýär, şonuň üçin hem bu reaksiýa monomolekulýar nukleofil çalyşma reaksiýasynyň mehanizmi boýunça geçýär diýilýär. Ikinji basgançakda reaksiýa geçmäge ukuply karbon iony nukleofil bilen örän çalt özara täsirleşýär:



Bu reaksiýanyň kinetikasy şu deňleme boýunça aňladylýar:

$$V = k[\text{R}][(\text{CH}_3)_3\text{CCl}]$$

Reaksiýanyň tizligi alkilhloridiň konsentrasiýasyna baglydyr.

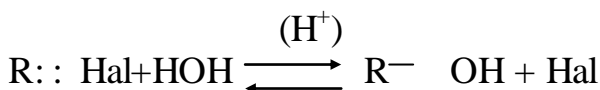
Nukleofil çalyşma reaksiýasyna täsir edýän şertler

Nukleofil çalyşma reaksiýasynyň mehanizminiň bir bölegi S_N2 geçýär beýleki bir bölegi S_N1 geçýär. Nukleofil çalyşma reaksiýasynyň mehanizmi we tizligi alkil topara bagly bolup durýar.

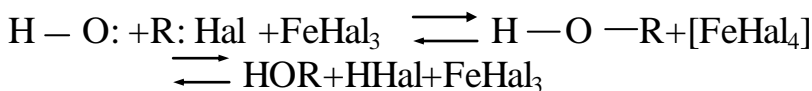
Egerde reaksiya metil topar gatraşýan bolsa, onda S_N2 geçýar, tret -bufl bolsa, onda S_N1 geçýar. Çalyşýan toparlar, ragentiň nukleofil işjeňligi eredijiler, katalizatorlar hem reaksiýasynyň tizligine we mehanizmine täsir edýär.

Alkilgalogenogidlerdäki nukleofil orun-tutma reaksiýalar.

Organiki sintezde alkilgalogenidlerde spirtleri, ýönekeý efirleri, çylşyrymly efirleri, nitritleri, nitrobirlleşmeleri, tiospirtleri, tioefirleri, alkinleri almakda peýdalanylýar. Alkilgalonidler aşgar şeýle hem turşy sradelarda gidrolizleşýärler. Turşy sradada gidroliz spirtlerden we galogenwodorod kislotalardan alkilgalogenidleri almagyň ters reaksiýasydyr.



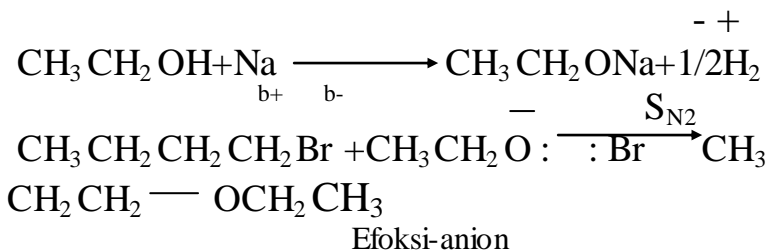
Suw-gowşak nukleofil reagent, şonuň üçinem reaksiya kislota häsýetli katalizatoryň gatraşmagynda geçirilýär (mineral kislotalar ýa-da Lýusyň kislotalary), substratyň polýarlygy ýokarlanýar.



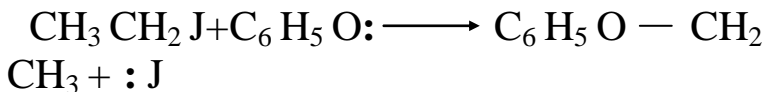
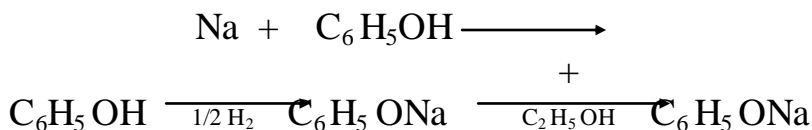
$$\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{Br} + \text{:OH}^- \begin{cases} \xrightarrow[\text{oruntutma}]{(\text{S}_\text{N})} \text{RCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \xrightarrow[\beta\text{-eliminir}]{(\text{E})} \text{RCH=CH}_2 \end{cases} + \text{Br}^- + \text{H}_2\text{O}$$
$$\begin{array}{c} \beta \quad 2 \\ \text{R}-\text{CH}-\text{CH}_2: \text{Hal} +: \text{OH} \longrightarrow \text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ +\text{HOH}+: \text{Hal} \end{array}$$

25

Alkogolyatlar ýa-da fenolyatlar bilen alkilgalogenidlere täsir edip ýönekeý efirleri almak üçin usulyna Wilyamson boýunça efirleriň sintezi diýilýär.



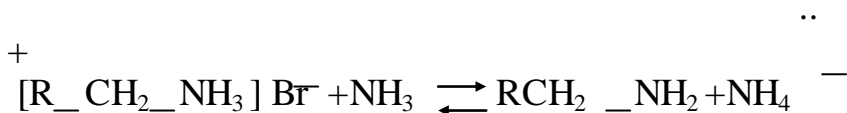
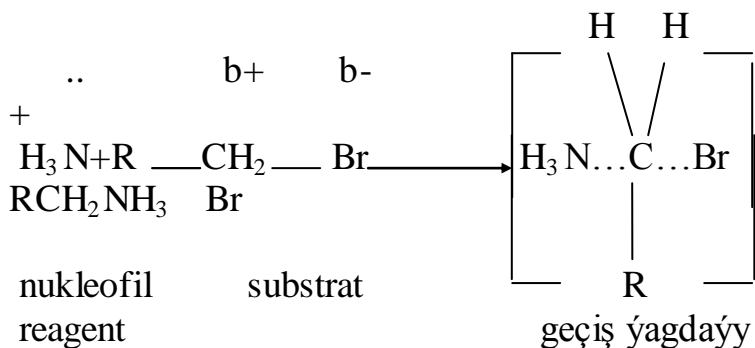
Birlenji alkilgalogenidler $\text{S}_{\text{N}2}$ mehanizm boýunça üçülenjiler bolsa $\text{S}_{\text{N}1}$ mehanizm boýunça täsirleşýärler. Goşmaça önüm hökmünde alkenler emele gelýär.



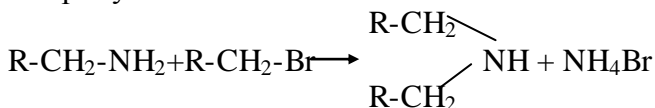
Fenetol

Alkilgalogenidler ammiagyň suwly ýa-da spirtli erginleri bilen işlenilende galogeni amoniý toparyň nukleofil oruntutması bolup girýär. (Gofmanyň reaksiýasy, 1850 ý.)

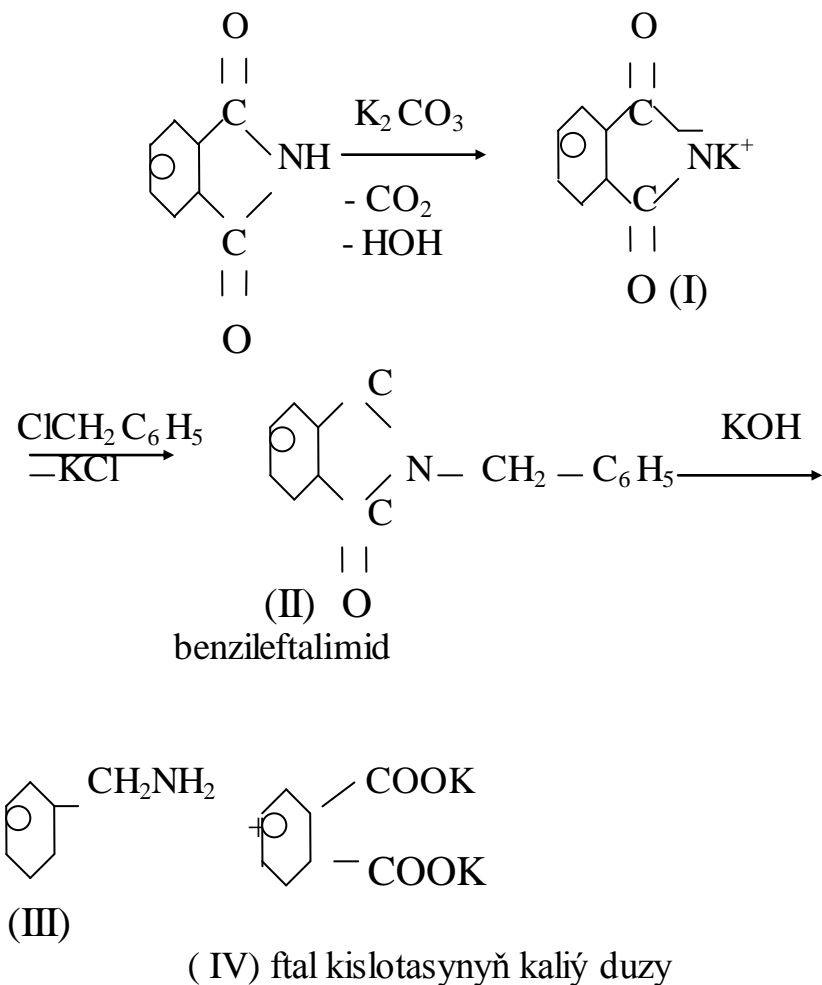
Bu reaksiýalarda nukleofil reagent hökmünde ammiak we aminler peýdalanylýar. Birlenji alkilgalogenidlerde bimolekulýar mehanizmi (S_N2) boýunça geçýär.



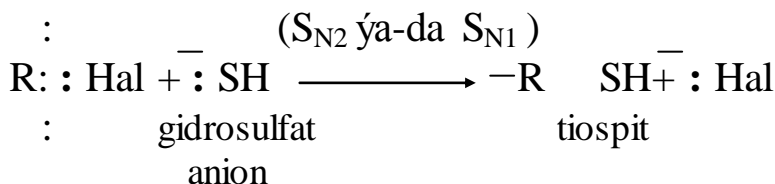
Ammiak reaksiýalarynda artykmaç ýerleşip, aminleri duzlaryndan gysyp çykarýar. Reaksiýanyň birinji stadiýasynda emele gelen birlenji amin has güýçli nukleofil reagent hasaplanýar.



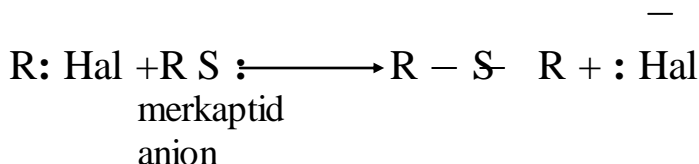
Gabrieliň usuly (1887ý) diňe birlenji aminleri almaga mümkinçilik berýär. Şeýle usul bilen benzilamini alyrlar.



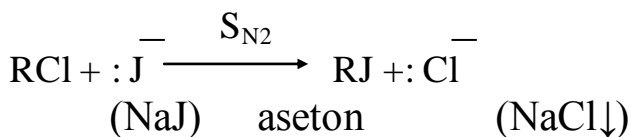
Ammiagy we aminleri alkilirmek üçin dialkilsulfatlar peýdalanylýar. Reaksiýa netijesinde aminleriň we ammoniý esaslaryň dördülenji duzlarynyň garyndysy alynýar.



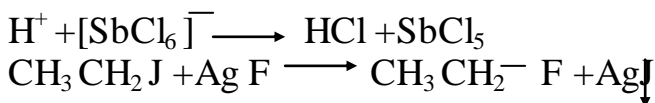
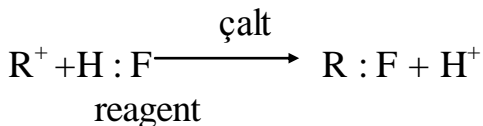
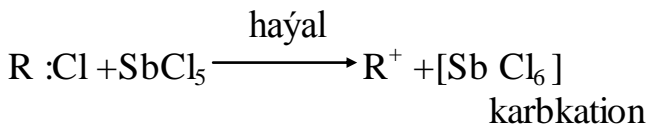
Tioefirleriň sinte (R-S-RAr-S-R)



Iod we fluor alkanlar alkanlary göni galogenirmek bilen alynman aýlaw usuly boýunça alynýar. Birlenji alkiliodidler hlor ýa-da brom atomy alkilgalogende ioda çalyşmak bilen alyrlar.

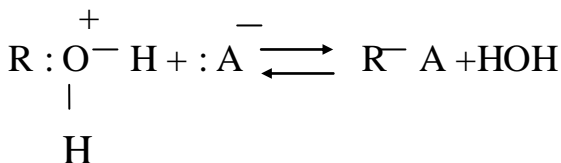
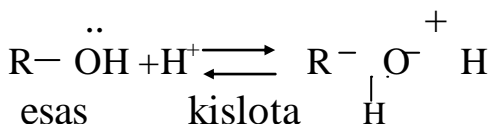


Bu reaksiýalarda has reaksiýa ukypli birlenji alkilgalogenid hasaplanýar. Az nukleofil işjeň (Cl, Br) uly nukleofil işjeň (J) çalyşýar. Fluor iony pes nukleofilige eýe, az polýarlaşan, S_{N2} tipli reaksiýada işjeň däl



Spiritleriň gidroksil toparynda nukleofil orun-tutma.

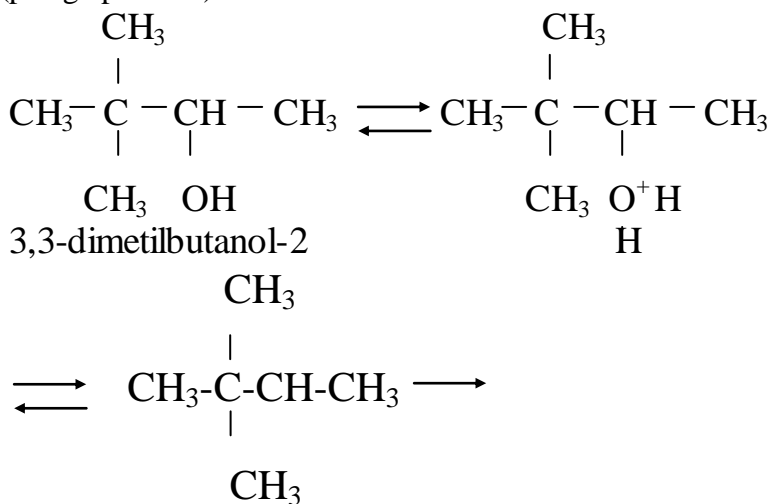
Mineral kislotalar bilen reaksiýada spiritler esas häsiýeti ýüze çykarýar: kislorod atomy jübitleşmedik elektronlary saklaýar we protony birleşdirip bilýär. Protonlaşmadan soň gidroksil topar ýeňl bölünýär, kislotaň aniony alkil radikalyň uglerod atomy bilen kowalent σ -baglanşygy emele getirýär.

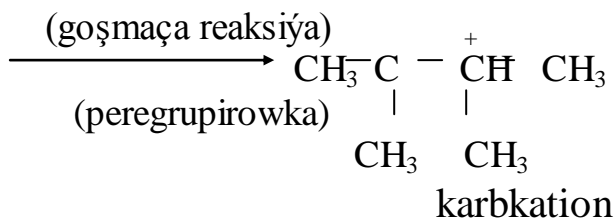
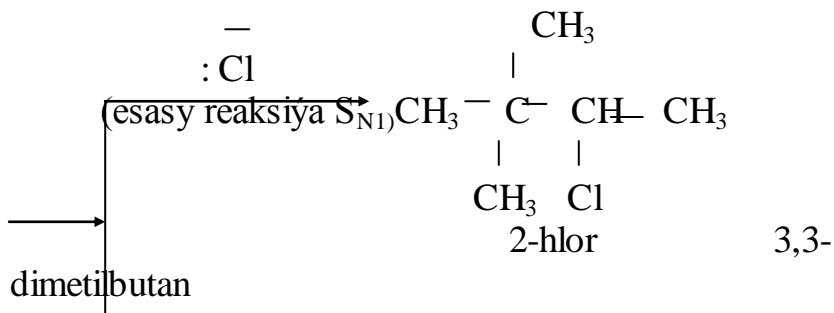


Bu reaksiýalarda mineral kislota katalizator we nukleofil reagentiň ($:A$) çeşmesi hökmünde çykyş edýär.

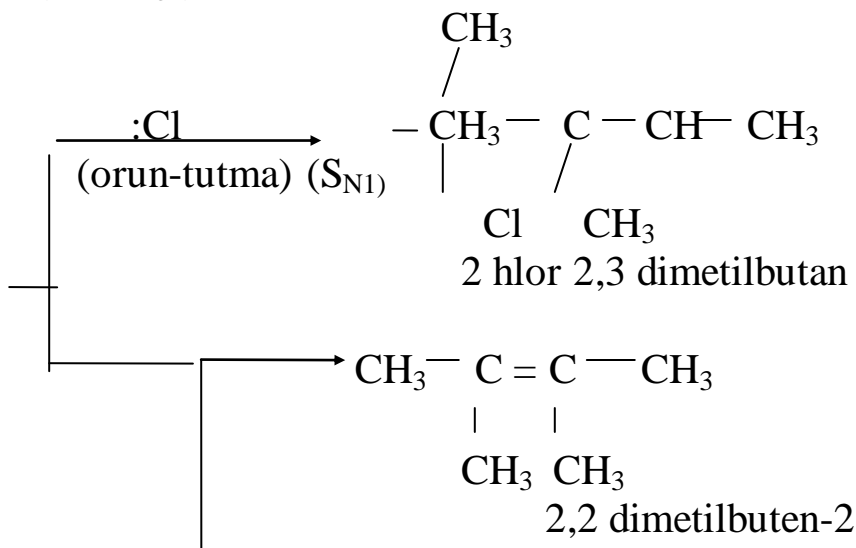
Üçülenji: spiritlerde, şeýle hem benzil ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$) ýa-da allil ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$) spiritlerde bu reaksiýalar

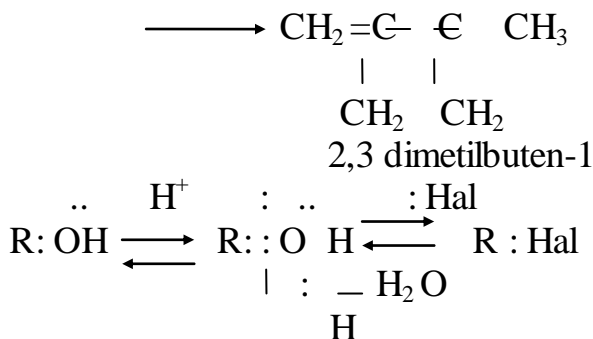
monomolekulýar mehanizmi boýunça geçýär. Bimolekulýar mehanizm birlenji spirtler üçin häsýetli, ikilenji spirtler “sornet” mehanizmi boýunça täsirleşýär. Spirtler mineral kislotalar bilen özara täsirleşende esasy reaksiýa-gidroksil toparyň nukleofil orun-tutma mineral kislotanyň anionynyň oruntutmasy-goşmaça hadysalar bilen geçýär: ýönekeý efirleriň emele gelmegi, eliminirleme reaksiýa, gaýtdan toparlanma (peregrupirowka)





(üçülenji)

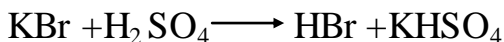
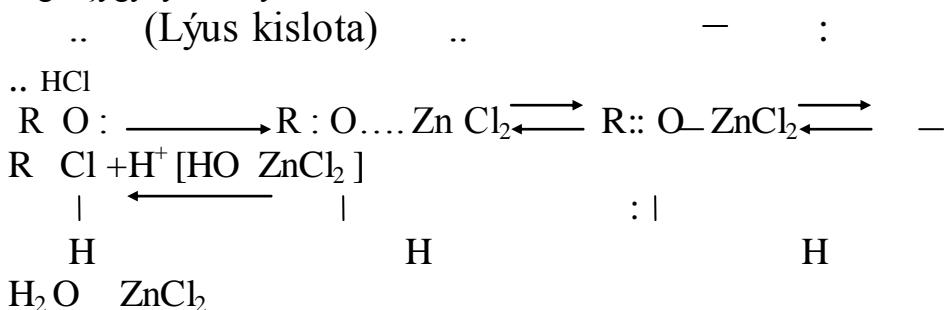


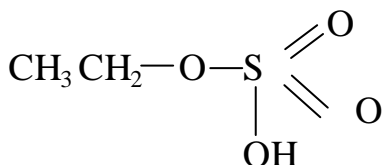
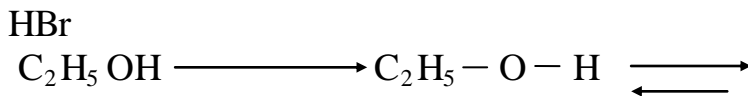


Mineral kislotalar bilen reaksiýada esas häsýeti ýüze çykarýarlar, olardan has reaksiýa ukyply üçülenji spirtlerdir. Galogenwodorod kislotalaryň reaksiýa ukyplylygy galogen anionyň nukleofil güýjüne baglydyr ol bu hatarda peselýär:

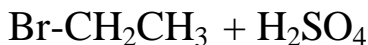


Üçülenji spirtler, şeýle hem bezil we allil tipli spirtler konsentirlenen duz kislotalary bilen özara täsirleşip hlor önüme aňsat öwürýär. Birinji spirtler bilen reaksiýa katalizatoryň gatnaşmagynda geçirilýär, adaty ZnCl₂ spirtde C O baglanyşygy ýeňil üzýär:

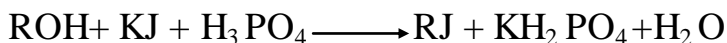




etilkükürtkis lota

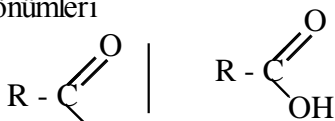


3. Alkiliodidleri almak için



Karbon kislotalaryň we olaryň önümleri bilen nukleofil reagentleriň özara täsirleşmesi

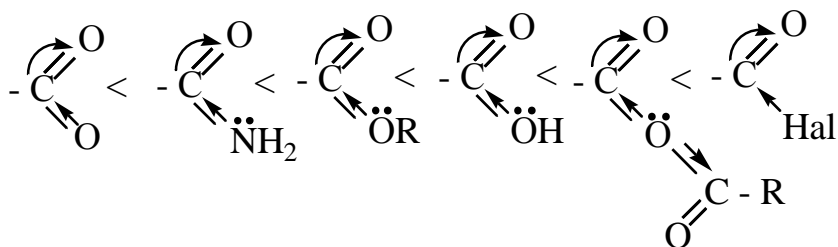
Umumy düşünje. Karbon kislotalary we olaryň önümleri



X – Hal; NH₂; OCOR; OR), elektrofil uglerod atomyny saklaýarlar.

Elektrofil uglerod atomy nukleofil reagentleri tarapyndan hüjüm edilýär. Karbon kislotalaryň we olaryň

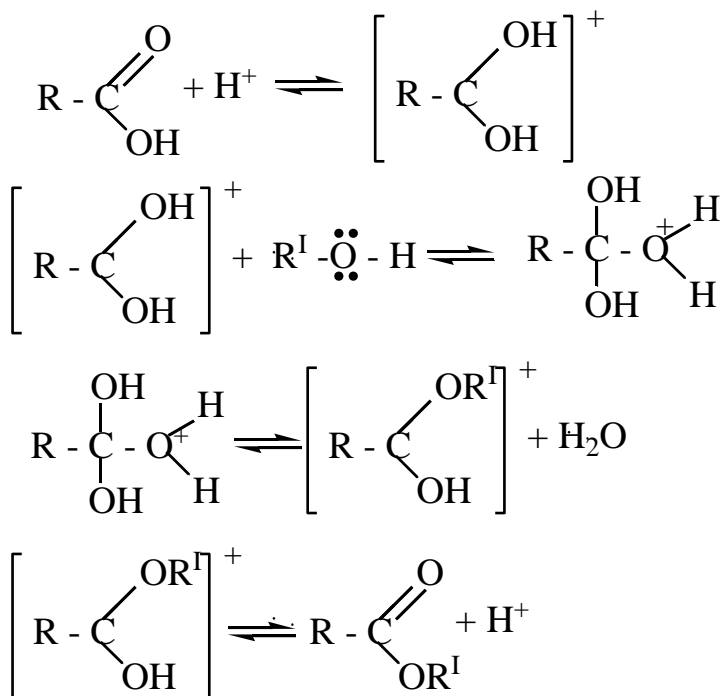
önümleriniň elektrofilniginiň artýan hataryny şeýle görkezmek bolar:



Karbon kislotalary we olaryň önümleri bilen nukleofil reagentleri özara täsirleşende aşil topary emele gelýän maddalaryň düzümine üýtgemän girýär. Şonuň üçin hem bu reaksiýalara asilirlme reaksiýalary diýilýär. Bu reaksiýa karbon kislotalaryň we olaryň önümleriniň bir-birine öwürilmegine mümkinçilik döredýär, şeýle-de organiki birleşmeleriň beýleki toparlarynyň birleşmelerini almaga kömek edýär. Asilirlme reaksiýasynyň mehanizmi, aldegidleriň we ketonlaryň nukleofil reagentleri bilen özara täsirleşme reaksiýasynyň mehanizmine meňzeşdir. Asilirlme reaksiýasyny nukleofil reagentiniň tebigatyna baglylykda, eterifikasiýa we ammonoliz reaksiýalaryna bölýärler. Şeýle hem asil toparyň birleşýän atomyna görä: O-; N-; C – asilirlme reaksiýalarynyň toparyna bölýärler.

Eterifikasiýa. Pereeterifikasiýa we çylşyrymly efirleriň gidrolizi (O-osilirlme).

Bu reaksiýalarda katalizatorlar bolup güýçli kislotalar, köplenç kükürt kislotasy hyzmat edýär. Bu reaksiýalaryň ählisi yzyna öwürülişliki reaksiýalara degişlidir. Eterifikasiýa we çylşyrymly etirleriň gidroliziniň mehanizmini şeýle görkezmek bolar.

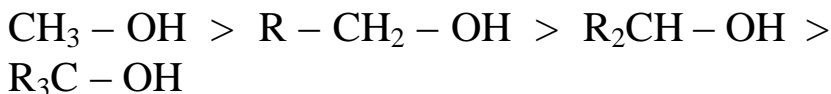


Pereeterifikasiya reaksiýasynyň mehanizmi hem şuna meňzeşdir. Çylşyrymly efirler birlenji spirtlerden we pes molekulýar massaly kislotalardan ýeňil alynýar. Ikilenji spirtler we ýokary molekulýar massaly kislotalar bir-birleri bilen haýal özara täsirleşýärler. Üçlenji spirtleriň eterifikasiýasy ujypsyzja geçýär. Sebäbi mineral kislotalaryň täsirinde üçlenji spirtlerlenden suw bölünip aýrylýar we etilen uglewodorodlaryna öwürülýärler. Ýene-de gidroksil topar üçlenji radikalyň önümi tutup eterifikasiya päsgel berýär. Deňagramlygy çylşyrymly efirleriň emele gelmegine tarap süýşürmegiň birnäçe usullary bar:

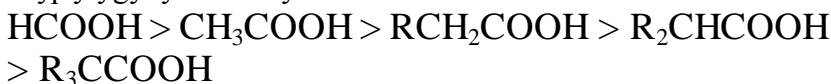
- Haýsy hem bolsa bir emele gelen önümi azeotrop kowgysynyň kömegi bilen reaksiýany garyndydan aýyrýarlar. Bu maksat üçin reaksiýa garynda benzol ýada toluol goşýarlar.

- Haýsy hem bolsa bir başlangyç maddany artykmaç alýarlar. Köplenç 3-10-esse spirtiden artykmaç alýarlar.

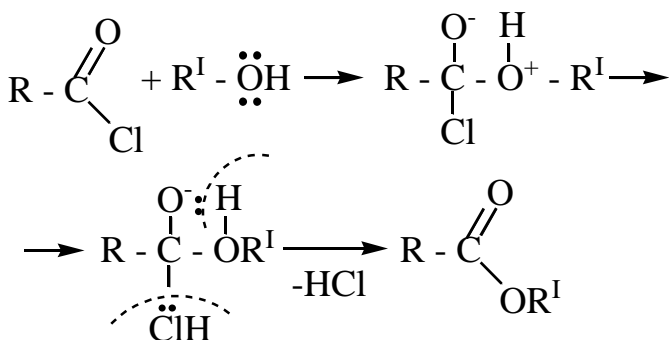
Eterifikasiýa reaksiýasynyň tizligi kislotalaryň we spirtleriň häsiýetlerine we gurluşyna bagly bolup durýar. Spirtleriň reaksiýa ukyplylygynyň kemelýän tertibi:



Bir esasly karbon kislotalarynyň reaksiýa ukyplylygynyň kemelýän tertibi:

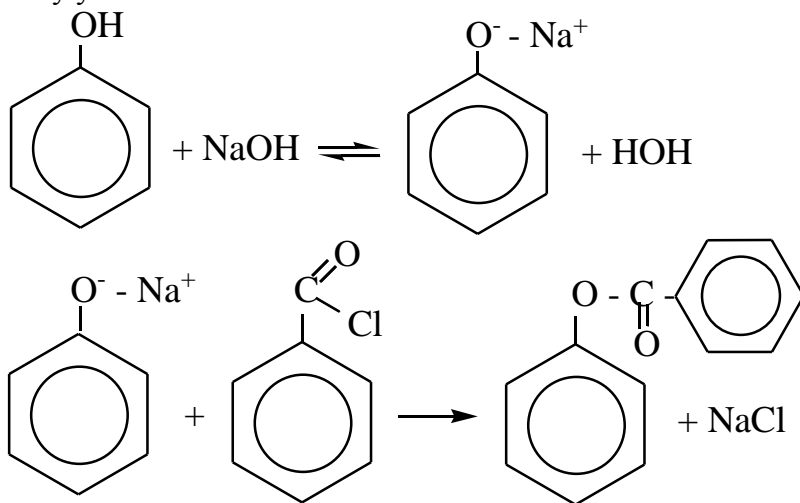


Spirtleri asilirlemek. Angidrid we hlorangidridler bilen spirtleriň özara täsirleşmegi örän ýeňil geçýär. Hlorangidridleriň kömegi bilen çylşyrymly efirleri almaklyk giňden ulanylýar. Bu reaksiýa yzyna gaýdymly reaksiýalara deňişli däldir. Karbon kislotalaryň hlorangidridleri bilen spirtleriň asilirleme reaksiýasynyň mehanizmini şeýle gorkezmek bolar:

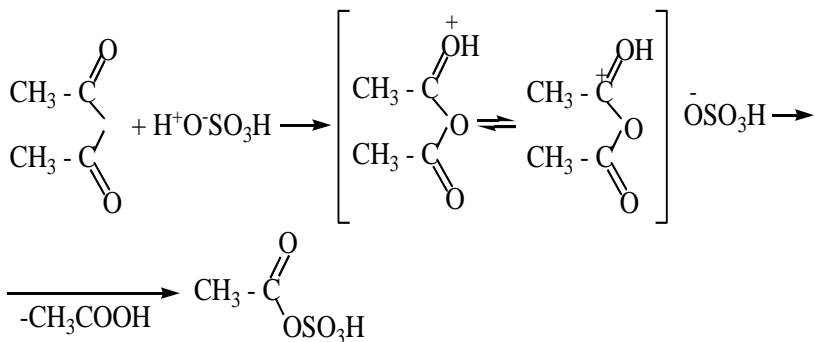


Bölünip çykýan HCl (hlorowodorody) dimetilaniliniň, NaOH, piridiniň ýa-da magniniň kömegi bilen reaksiýa garyndydan aýyrýrlar.

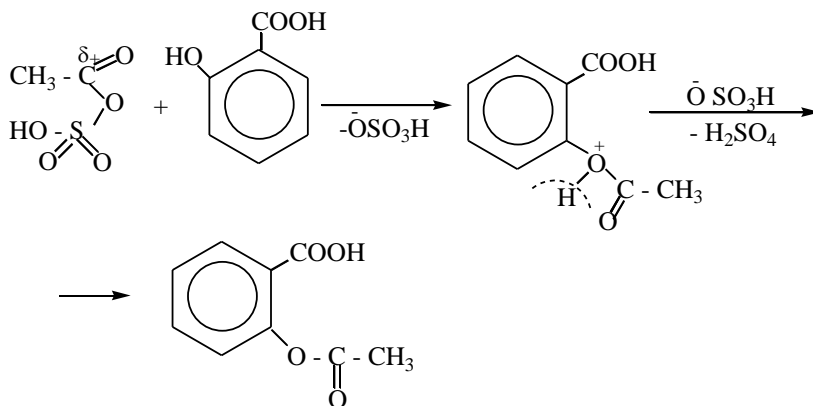
Fenollary asilirlmek. Fenollaryň çylşyrymly efirleri angidridleriň ýa-da hlorangidleriň kömegi bilen alynýar. Fenollaryň nukleofileiginiň pesligi sebäpli asilirlme reaksiýasynda katalizator hökmünde kislota ýa-da esas ulanylýar.



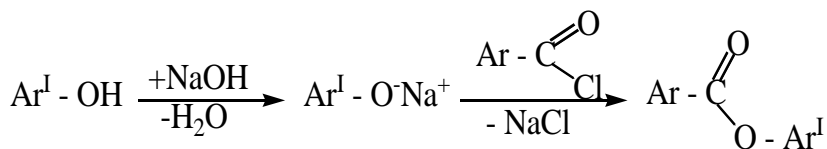
Turşy gurşawda angidridleriň işjeňligi artýar, aşgar gurşawda fenollaryň işjeňligi artýar. Turşy sredada asetilsalisil kislotasynyň (aspiriniň) sintezi, fenollary asilirlmek reaksiýasyna mysal bolup biler. Kükürt kislotaşy uksus angidridini işjeňleşdirýär, ýagny reaksiýa ukyply asetilsulfata öwürýär:



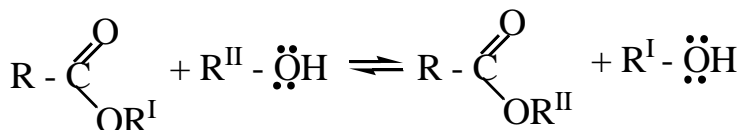
Asetilsulfat salisil kislotasyndaky gidroksil topar bilen täsirleşýär:



Fenollaryň aşgar gurşawdaky asilirlenilişi:

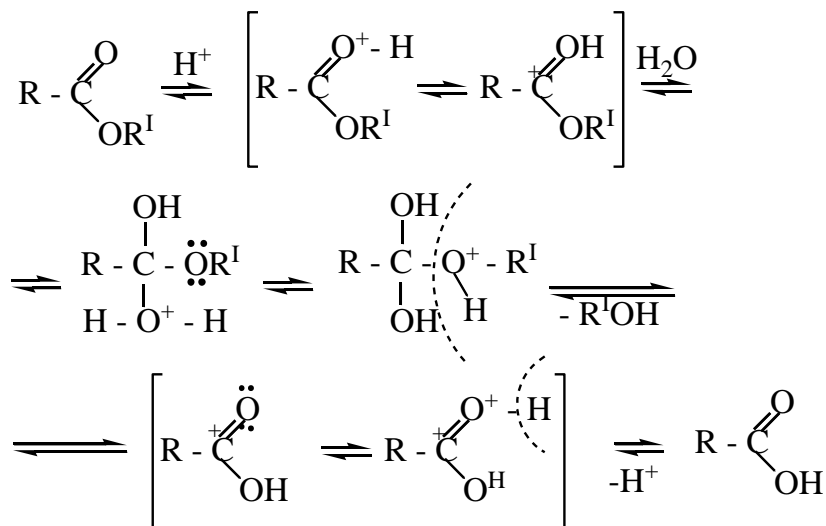


Pereeterifikasiýa ýa-da çylşyrymly efirleriň alkagolizi. Çylşyrymly efirleri almagyň ýenede bir usuly pereeterifikasiýa reaksiýasydyr.

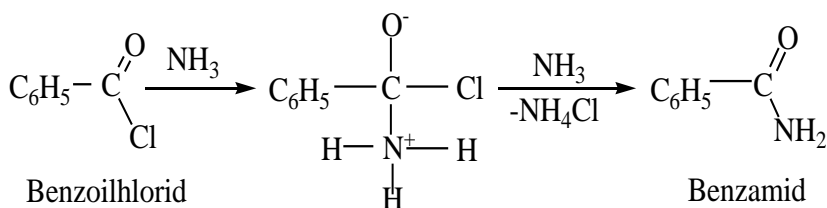


Pereeterifikasiýa reaksiýasy gaýdamly reaksiýalara degişlidir. Bu reaksiýalarda kafalizator bolup H_2SO_4 gury HCl , p-toluolsulfokislota alkogolyat-ionlar hyzmat edýär.

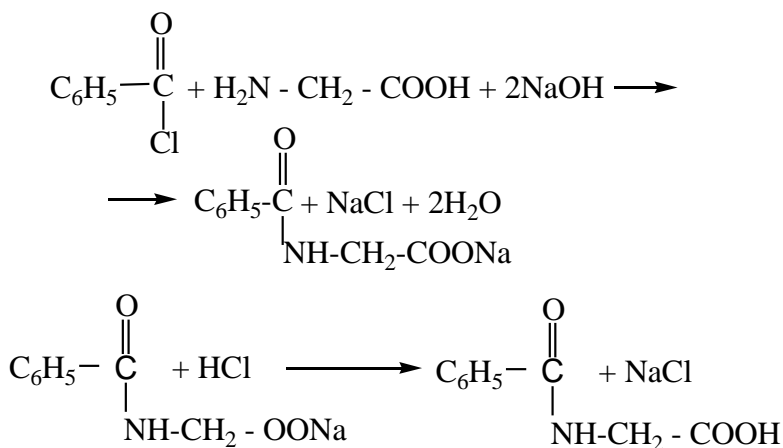
Çylşyrymly efirleriň gidrolizi. Turşy gurşawda çylşyrymly efirleriň gidrolizi şu görnüşde geçýär:



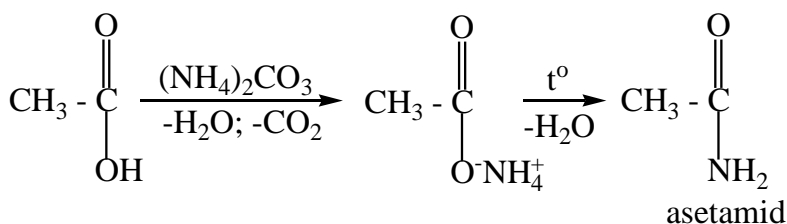
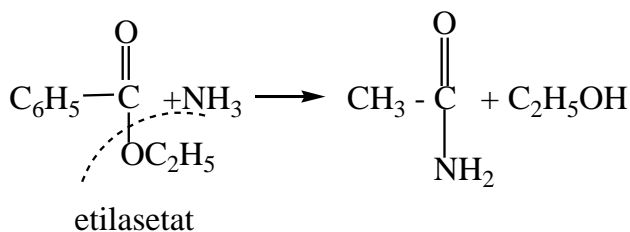
Aminoliz (N-asilirləmə). Karbon kislotalary we olaryň önümleri bilen birlenji we ikilenji aminleriň özara täsirleşmegi netijesinde kislotalaryň amidleriniň alynmagyna aminoliz diýilýär:



Aminokislotalar hem, ammiak ýaly hlorangidridler bilen özara täsirleşip bilýär:

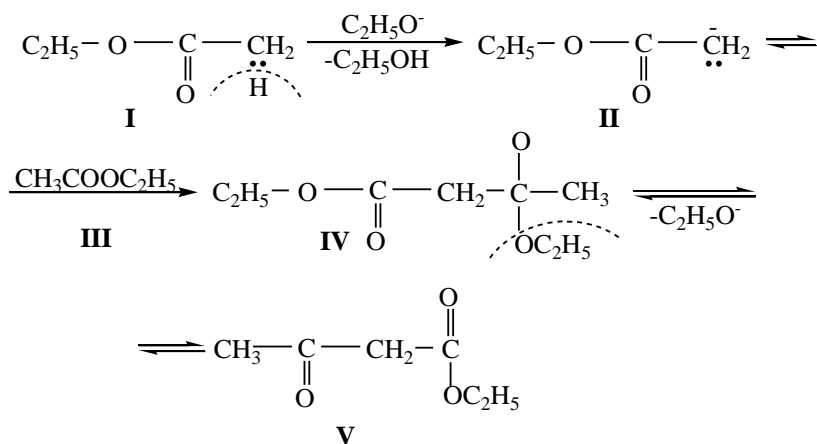


Gippur kislotasy



Kondensasiya reaksiyası (C – asilirlmek). Çylşyrymly efirdäki karbonil topar işjeň dällygi sebäpli, çylşyrymly efir kondensasiya reaksiyasında katalizator hökmünde aşgar

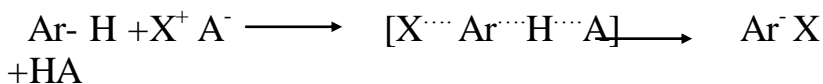
metallaryň alkogalyatlary, natriý amidi, spirdäki metallik natriý ulanylýar. Asetouksus efiriniň sintezi çylşyrymly efir kondensasiýa reaksiýasyna mysal bolup biler. Natriý etilatynyň täsiri netijesinde iki molekula etilasetatyň kondensirlenmegi bilen asetouksus efiri alynýar. Bu reaksiýanyň mehanizmini şeýle görkezmek bolar.



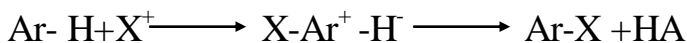
Etilat-anion katalizatorynyň täsirinde metilen toparyndan (I) ýagny etilasetatdan proton aýrylýar. Emele gelen karbanion (II), etilasetatyň ikinji molekulasyndaky karbonil topar (III) bilen özara täsirleşýär. Emele gelen aniondan (IV) etilat-anion bölünip aýrylýar we soňky önüm asetouksus efiri emele gelýär.

Bölüm 2. Aromatiki hatarda orun-tutma reaksiýalar

Aromatiki hatarda elektrofil orun-tutma reaksiýalary üçin iki sany alternatiw mehanizmleri bardyr. Birinji mehanizmde elektrofil reagentiň dargamagyny we birleşmegi bir wagtda bolup geçýär.



Reaksiýa aromatiki gurluşyň bozulmagynda we uglewodorodyň hüjüm ediji atomynyň SP^2 –gibridleşmesiniň saklanmagy bilen bolup geçýär. Häzirki berlen ýagdaýda Ar-H baglanyşygyň üzülmegi ähli reaksiýalaryň tizligini kesgitleýän basgançak girýär, ilkinji mehanizm iki basgançakly hadysadyr. Onda ähli hadysanyň tizligini limitleyji birinji basgançak, karbokationy emele getirýän elektrofil reagentiň birleşmesinden durýar. Şunlukda uglerodyň hüjüm ediji atomy we aromatiki gurluşy bozulýar hem-de wagtlaýyn SP^3 gibritleşme ýagdaýyna geçýär. Ikinji basgançakda aromatiki gurluşyň dikeldilmegi bilen baglanyşykly bolan protonyň dargamasy bolup geçýär.



Eger-de reaksiýa birinji mehanizm boýunça geçýän bolsa ýa-da ikinji mehanizm ikinji basgançakly bütün hadysany limitleyän bolsady, onda wodorodyň deýteriý ýa-da tritiý täsir edýän aromatiki birleşmesindäki çalyşmada izotop effekti synlanylardy, ýagny reaksiýalaryň tizliginiň ep-esli peselmegi bolup geçýär.

Elektrofil oruntutmanyň şular ýaly reaksiýalarynda benzołuň, toluolyň, nitrobenzolyň, nitrotoluolyň, naftaliniň we beýleki

aromatiki birleşmeleriň nitrilenmegi ýaly, şeýle hem brombenzolyň bromirlenmegi ýaly izotop effekti bolmaýar. Bu bolsa agzalan reaksiýanyň iki basgançakda geçýändigini subut edýändir. Ähli hadysanyň limitirleýji basgançaksy heniz Ar-H baglanyşygy üzülmelerden ozal karbakationyň emele gelmegi bolup durýar, ýöne elektrofil orun-tutmanyň käbir reaksiýalary, mysal üçin sulfirleme reaksiýasy köplenç ähmiýetsiz bolsada izotop effekti bilen geçýär.

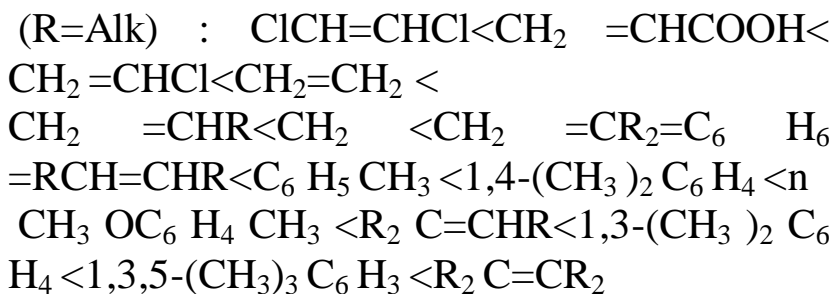
Häzirki wagtda elektrofil orun-tutmanyň aromatiki hatardaky köp reaksiýasy iki basgançakly hadysa ýaly geçýar. Bu basgançaklar elektrofil bölejiginiň aňsat polýarlaýjy benzol halkanyň π - elektronlaryň hasabyna birleşmeginden durýan we protonyň emele gelyän karbokationdan bölünip aýrylmagy bilen tamamlanan böleklerden durýar.

π - we σ kompleksleriň emele gelmegi gysga baglanyşyk boýunça alkenleriň birleşme reaksiýalarynyň mehanizmini ýatladyr. Tapawut diňe reaksiýanyň soňky basgançaksynda synlanylýar. Alkenler bilen reaksiýa garşy ionyň birleşmegi bilen tamamlanýar, aromatiki birleşmeler bilen bolsa, protonyň dargamagy we aromatiki gurluşyň gaýtarylmagy bilen tapawutlanýar.

Reaksiýanyň birinji basgançagy π kompleksiň emele gelmegi bilen X ionynyň birleşmegi işjeňleşmäniň energiýasy gidýär we ähli hadysanyň tizligini limitirleýär. Reaksiýanyň ikinji basgançagy π kompleksten protonyň aýrylmagy energiýanyň ujypsyz sarp edilişi bilen geçýär, özem deýterirlenen aromatiki substratdan alnan π kompleksten D dargamagy üçin deýterirlenmedik aromatiki birleşmeden emele gelen π kompleksten H-ni dargatmak üçin sarp edilyän işjeňlik energiýasy bilen deňeşdireniňde biraz köpräkdir.

π kompleksler bu elektronlaryň donory bolup hyzmat edýän, aňsat polýarlaşýan π elektronly, elektronlaryň akseptory bolsa galogenler galogenwodorodlar güýçli mineral kislotalar,

simabyň, kümüşň palladiniň, platinanyň ionlary, geksohloroplatina kislotanyň kompleks duzlary we elektron dykzylykly birleşmeleri hem, ýagny tetrahlorametan, üçnitrobenzol we pikrin kislotasy bolan koordinatlaşan birleşmelerdir. π kompleksleri elektrofil bölejik haýsydyr bir belli täsir edýän maddalaryň atomy bilen kowalent baglanyşyk bilen baglanyşan klassiki däl himiki birleşmelerdir. Köp π kompleksler gyzdyrylanda ýa-da suwuň täsirinde dargaýarlar. D_2 SO_4 bilen π kompleksiň emele gelmeginde hatda izotop baglanyşyk hem görünmeýär. Olaryň erginleri elektrik togyny geçirmeýär. Alkenlerde we aromatiki birleşmelerde π kompleksleriň emele gelmegine ukyplylyk esasyň ulalmagy bilen ýokarlanýar.



Getirlen hatardan π elektron dykzylyk näçe uly derejede uglerodyň atomlary bilen sp^2 gibridleşme ýagdaýynda bolan aralykda ornaşan bolsa, π kompleksiň emele gelmegine ymtylma şonçada ulydyr.

Alkenleriň π kompleksleri metallaryň duzlary bilen mysal üçin kümüşň nitraty bilen metalyň iony kowalent baglanyşygyň uzynlygy bilen deňeşdireniňde birnäçe ulanan we birmeňzeş ýagdaýda gurlandyr. Alkenleriň bromowodorod bilen emele getiren π kompleksleri edil şu hilli gurluşda bolýarlar.

-den tapawutlylykda σ kompleksler bu kationlar bolup olaryň emele gelmegine X reagent iki sany π elektronlaryň hasabyna benzol halkasynyň uglerodynyň atomlarynyň biri bilen kowalent baglansygy emele getirýär. Şunlukda uglerodyň atomlarynyň biri sp ýagdaýyndan onuň ähli dört walentligi hem tetraedrä ýakyn bolan burçlarda ýerleşýän sp-gibridleşme ýagdaýyna geçýär. Şeýlelikde benzol halkasynyň simmetriýasy bozulýar.

Benzol halkanyň galan dört sany π -elektrony uglerodyň baş atomynyň arasynda bölünýär. 110 kJ/mol deň hem-de benzolyňkydan diňe 400 kJ/mol kiçi bolan energiýaly gurluşy emele getirýär. π - kompleksleriň emele gelmegine C-X baglansyk dörändäki bölünip çykýan energiýanyň harçlanmagy gerek bolýar.

Şeýlelik bilen elektrofil agent näçe işjeň we substratyň aromatik halkasyna σ elektrondykyzlyk näçe uly derejede bolsa, σ kompleksi şonçada durnukly we aňsat emele gelýär.

Benzol halkanyň reaksiýa ukyplylygyna täsir edişi boýunça oruntutujylar adaty 2 topara bölünýärler. I-nji toparyň orientantlaryna (ugrukdyryjylaryna) ikinji oruntutujylaryň girmegini ýeňilleşdirýän hem-de \hat{Y} -topara deňşilikde orta para ýagdaýlara ugrukdyrýan oruntutujylar deňşilidir. II-nji toparyň ugrukdyryjylaryna ikinji oruntutujynyň girmegini kynlaşdyrýan hem-de ony \hat{Y} topara deňşilikde meta-ýagdaýa mahsuslyklykda ugrukdyrýan oruntutujylar deňşilidir.

Şular ýaly toparlara bölmek doly däl. Seredilýän toparlaryň birinde galogenidler ýaly ikinji oruntutujynyň girmegini kynlaşdyrýan, ýöne ony orta we para ýagdaýlara ugrukdyrýan oruntutujyny we izomerleriň göni galyndysy olaryň gatnaşmagynda emele gelýän CH_2 , Cl , CHCl_2 , CH_2OH oruntutujylaryny deňşili etmek bolmaz.

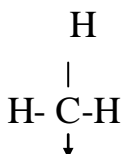
Oruntutujylaryň toparlara bölünşi ýaly eger-de her oruntutujynyň täsiri bahalandyrylanda iki effekti hem hasaba

alsaň onda ol has uly göwrümlü we deňeşdirilen bolýar. Bu topara bölünüşine laýyklykda ähli oruntutujylary iki sany esasy toparlara bölmek bolar.

Birinji topar elektrofil oruntutujy reaksiýanyň geçişini ýeňilleşdirýän oruntutujylar deňşlidir, ýöne her toparyň çäklerinde olar tiplere bölünýärler. Birinji toparyň oruntutujylary iki tipe bölünýär;

+ I effekte eýe bolan we M- effekti bolmadyk oruntutujylar.

Muňa alkil toparlar deňşlidir.



Bu oruntutujylar elektrofil oruntutujyny orta we para ýagdaýlara ugrukdyrýarlar we onuň girişini birneme ýeňilleşdirýärler.

Ujypsyz-I effekti we uly M effekti bolan oruntutujylar.

Muňa OH we OAlk; NH₂ NHAlk, N(Alk)₂ toparlar deňşlidir.

Bu oruntutujylar elektrofil oruntutma reaksiýalaryny güýçli çaltlandyrýar we täze oruntutujyny orto we para ýagdaýa ugrukdyrýarlar. Ikinji toparyň oruntutujylaryny 3 tipe bölmek bolar.

1.-I- effekti uly bolan we M-effekti az bolan galogenidler oruntutujylar deňşlidir. Muňa galogenidler deňşlidir.

2. -I- effekt we M-effekti bolan oruntutujylar. Muňa NO₂, CN, COAlk, CHO, COOK, CON(Alk)₂ toparlara deňşlidir. Bu oruntutujylar elektrofil oruntutma reaksiýalaryň geçişini kynlaşdyrýarlar we oruntutujyny meta-ýagdaýa ugrukdyrýarlar.

3. -I- effekti we M-effekti bolan, özem nula deň bolan oruntutyjylar. Muňa $\text{ON}(\text{CH}_3)_3$, CCl_3 toparlar degişlidir.

Bu oruntutyjylar elektrofil oruntutma reaksiýalaryň geçişini güýçli kynlaşdyrýarlar we oruntutyjyny meta ýagdaýa ugrukdyrýarlar. Ýokarda seredilenlerden başgada oruntutyjylaryň şol bir wagtyň özünde hem I- hem I effekte eýe bolan, ýöne M-effekti nula deň bolan garyşyk häsýetli toparlary hem bar. Muňa şu toparlar degişli



Bu oruntutyjylaryň elektrofil oruntutma reaksiýasynyň geçişini biraz kynlaşdyrýarlar we dürli gatnaşyklarda ähli üç izomerleriň garyndysyny berýärler.

Wodorodyň atomyny nitrotopar çalşyrmak ähli aromatiki birleşmelerde diýen ýaly benzolyň we naftaliniň mono we di çalşyrylanlarynda antrasende, fenantrende, baş çenli aromatiki getrosikilli birleşmelerde piridinde we hinolinde geçýär. Aromatiki birleşmäniň reaksiýa ukybyna baglylykda nitirleýji agentler we reaksiýanyň geçirilişi dürli bolup biler. Nitirleme geçirilende şu aşakdakylary üýtgetmek mümkindir.

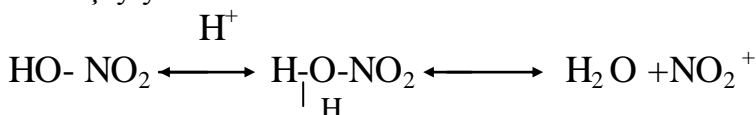
- 1) nitirleýän agentniň elektrofil güýjüni;
- 2) nitirleýän agentniň konsentrasiýasyny;
- 3) reaksiýanyň temperaturasyny we onuň geçiriliş dowamlylygyny;
- 4) eredijini;

Adatça nitirleýji agent hökmünde azot we kükürt kislotasynyň ýa-da dürli konsentrasiýaly oleumyň garyndysy ulanylýar.

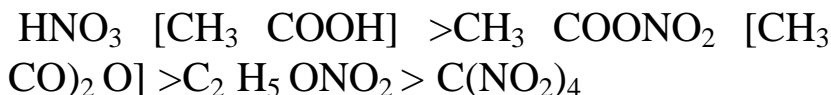
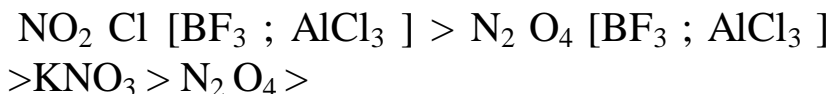
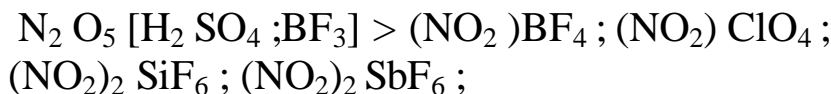
Nitirleýji garyndyda nitroniýkatiýon şu deňlemä laýyklykda genegirlenýär.



Azot we kükürt kislotasynyň özara täsirleşmeleriniň birinji basgançaksy kislorodyň atomynyň azot kislotasynda protonlaşdyrýar.



Azot kislotasynyň bir mol we kükürt kislotasynyň iki mol garyndysynda ýokarda getirilen hereketjeň deňagramlylyk bar diýmäge esaslar bardyr. Reaksiýa ukuplylygynyň peseldiş tertibinde nitrirleýji agentleri hatarda ýerleşdirmek bolar.



Aromatiki hatarda elektrofil oruntutma reaksiýalaryň köpüsinden tapawutlylykda sulfirleme reaksiýasy yzyna gaýdýan reaksiýasyr.



Reaksiýanyň netijesinde suw bölünip çykýar we deňagramlylyk çepe tarap süýşýär. Şonuň üçin sulfirleýji agent hökmünde köplenç suwuk oleum kükürt kislotasynyň monogidraty ýa-da uly möçberli garyndysy ulanylýar.

Aromatiki birleşmeleriň sulfirlemesini hlorosulfonkislotasy bilen hem amala aşyryp bolar, ýöne eger-

de bu reagentiň mukdary ekwamolekulýardan köp bolsa, onda arilsulfohloridler ArSO_2Cl we sulfonlar ArSO_2Ar emele gelyär.

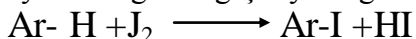
Reaksiýanyň ugruna ähmiýetli täsiri temperatura edýär. Mysal üçin naftaliniň 60° çenli temperaturada sulfirlenişi 2-izomeri berýar, $120-160^\circ$ bolsa, β -izomeri berýar. Eger fenoly 20° –da sulfirleseň onda orto-fenolsulfokislota emele gelyär.

Sulfotopar OH we $\text{C}=\text{N}$ toparlara berk aşgarlar bilen garylyp çalyşylyp biliner. Sulfotopary kükürt kislotasyny goşmak bilen $135-200^\circ$ –da gyzdyrsaň almak mümkin. Bu reaksiýa benzol halkanyň kesgitli ýerine wagtlaýyn gapdalyndan bir zat goşmak üçin ulanylyar. Mysal üçin eger-de 2,6 dibromfenol almak gerek bolsa onda ilki bilen fenoly 100° –da sulfirmek gerek, soň alnan n-fenolsulfokislotasynyň bromlanmasyny geçirmeli ondan soň sulfotopary aýyrmaly.

Üçünji sulfotopary konsentirlenen azot kislotasynyň täsiri bilen nitrotopar bilen çalyşyp bolýar. Bu reaksiýa fenoldan pikrin kislotasyny almak üçin ulanylyar. Sulfokislotalary köp sulfamid serişdeleriniň esasy bolup durýar.

Gologenirleme reaksiýalaryna esasan hlirlama we bromlama degişlidir. Adaty floryň aromatiki birleşmelere täsir etmeginde ol gysga baglanyşyk boýunça goşulyar, soňra bolsa emele gelen maddany ýuwýarlar. Ftorbenzoly almak diňe gaz görnüşli garyndynyň azot bilen garyşmak esasynda benzolyň pirindäki erginine 15° temperaturada täsir etmek arkaly mümkindir. Şonuň üçin ftorbenzoly guýmak bilen diazobirleşmeleriň üsti bilen almagy amatly hasaplaýarlar.

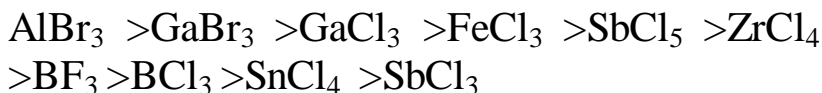
Aromatiki birleşmeleriň gös-göni iodirlenmesi reaksiýanyň netijesinde güýçli gaýtaryjy emele gelyär, şonuň üçin hem reaksiýa ters ugurda geçirilýändigini sebäpli kynlaşýar.



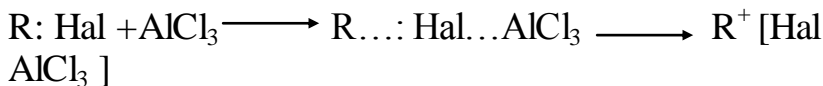
HI bitaraplaşdyrmak üçin reaksiýany okislendirijileriň (HNO_3 , HgO) gatnaşmagyna geçirýärler

Aromatiki birleşmeleri Fridel-Kraftsyň usuly boýunça alkilirmek

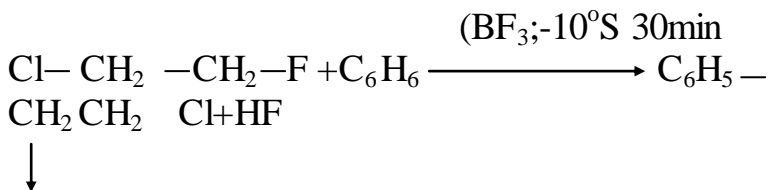
Aromatiki birleşmeleri alkilirmek elektrofil mehanizm ($\text{S}_{\text{E}2}$) boýunça amala aşyrylýar. Alkilirleýji maddalar bolup alkilgalogenidler, spirtler, alkenler hyzmat edýär. Aromatiki birleşmeleri alkilirmek alkilgalogenidleriniň we alkenleriniň alkilirlenmegi Fridel-Kraftsyň katalizatorynyň gatnaşmagynda geçirilýär. Bu katalizatorlar-Lýusyň kislotalary bolup-metallaryň elektron gatlagynyň doly dälligine baglylykda birleşmeler bilen işjeň koordinirlenýär. Tejribehanada we senagatda alýuminiý hloridi giňden peýdalanylýar. Katalizatorlaryň işjeňligini şu hatarda kemelýär.



Lýusyň aproton kislotalaryndan hem başga alkilirleme reaksiýasy üçin proton kislotalar (florowodorod, hlorowodorod, H_2SO_4) peýdalanylýar. Alkilirleýji reagentler hökmünde köplenç alkilgalogenidler peýdalanylýar. Olaryň reaksiýa ukyplylygy şu hatarda kemelýär: $\text{RF} > \text{RCl} > \text{RBr} > \text{RJ}$ Galogeniň kowalent radiusynyň artmagy bilen katalizator bilen emele getirmek kynlaşýar.



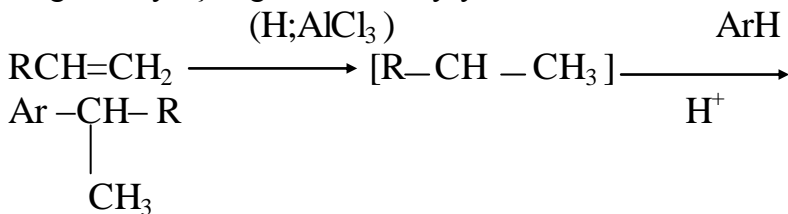
Bu reaksiýada



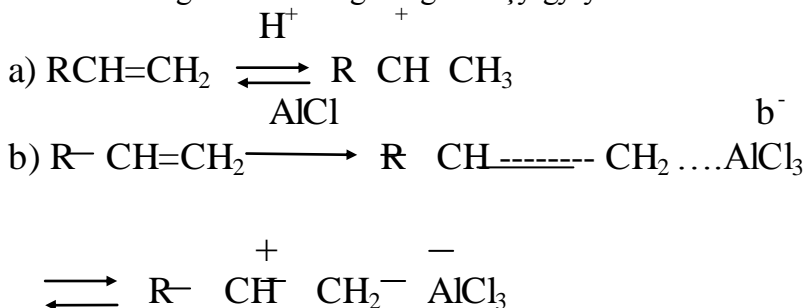
Onuň işjeňliginiň sebäbi bir wagtda iki sany galogeni saklaýar. Alkil radikalyň işjeňligi alkilgalogenidleriň elektrofil işjeňligine täsir edýär; ol şu hatarda kemelýär: üçülenji > ikilenji > birlenji.

Şeýle tertip üçülenji alkilgalogenidleriň ýeňil polýarlaşmagy bilen düşündirilýär. Katalizatorlar bilen üçülenji alkilgalogenidler otnositel durnukly karbokationlary emele getirýär. Birlenji alkilgalogenidler katalizator bilen özara täsirleşende polýarlaşma bilen çäklenip biler.

Alkenler alkilirleýji maddalar hökmünde senagatda tejribahanalara garanda köp ulanylýar. Şonda Markownikowyň düzgüni boýunça uglewodorod alynýar.

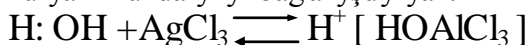


Elektrofil reagentiň emele gelmeginiň çyzygysy:



Spiritler alkilirlenende beýleki katalizatorlara garanda kükürt kislotasy ýa-da bor üç floridi peýdalanylýar.

Eger-de spiritleri alkilirmek Lýusyň kislotalarynyň gatnaşmagynda geçirilse onda ekwiwalent mukdaryndan köp almaly: reaksiýada emele gelyän suw, katalizatoryň ekwimolekulýar mukdaryny baglanyşdyrýar:



Lýusyň kislotalary suwuň, spiritleriň ýa-da galogenwodorodlaryň gatnaşmagynda özlärini proton kislotalar ýaly alyp barýar.

Aromatiki birleşmeleriň alkilirlenmesini galogenalkanlar, alkenler, spiritler bilen geçirilýär. Pes olefinleriň we spiritleriň olefinli bolany üçin benzolyň bu iki görnüşiniň reagentleri bilen alkilirlenmesi önümçilikde ulanmaga amatly bolýar.

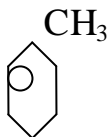
Galogenalkanlar bilen alkilirleme. Reaksiýa işjeňligi boýunça hatarda ýerleşdirip bolýan metallaryň galogen duzlarynyň katalitiki mukdarynyň gatnaşmagynda geçirilýär.



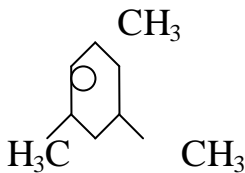
Alkilirmäniň kadaly we izomerleşen önüminiň gatnaşygy aromatiki birleşmeleriň esasylygyna we steriki faktorlara bagly, mysal üçin benzoly, toluoly we mezetileni n-aktilbromid bilen alkilirleşen kadaly gurluşyň önümleriniň saklanyşy aşakdaky ýaly üýtgeýär.



40-50%

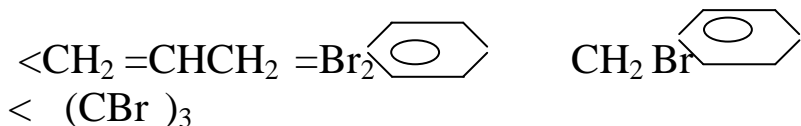
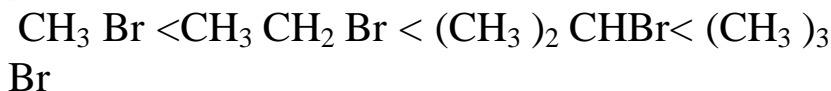


68%



88%

Alkilirleme reaksiýanyň tizligi radikalyň gurluşyna hem baglydyr, hem-de emele gelyän karbokationyň durnuklylygyna parallel ýokarlanýar.



Alkilirleýji agent hökmünde ýene-de alkenler, spirtler, turşy gurşawda ulanylýar.

Alkilirleýji reaksiýasy öwürliksizdir, şonuň üçinem esasy önümler bilen bir hatarda goşmaça hem geçip biler: dezalkilirlemek, gaýtadan alkilirlemek, polialkilirlemek, şeýle hem alkilirleýji reagentler bilen izomerleşme geçýär.

Zynjyrdaky üçülenji uglerod atomyny saklaýan karboniý ionlary ýeňil izomerleşýär.

Üçülenji alkilgalogenidler bilen alkilirlenende giňişlik kynçylygy ýüze çykýar. Meselem, üçülenji alkil topary Fridel-Kraftsyň reaksiýasy boýunça girizmek kyn. Şeýle hem paraksilol üçülenji butilhlorid bilen alkilirlenmeýär. Alkilirlenme hadysasynda ýeterlik kyn şertlerde alkil topar fragmentasiýa sezewar edilýär. Ikinlenji butilbenzoldan etilbenzolyň käbir mukdary emele gelyär.

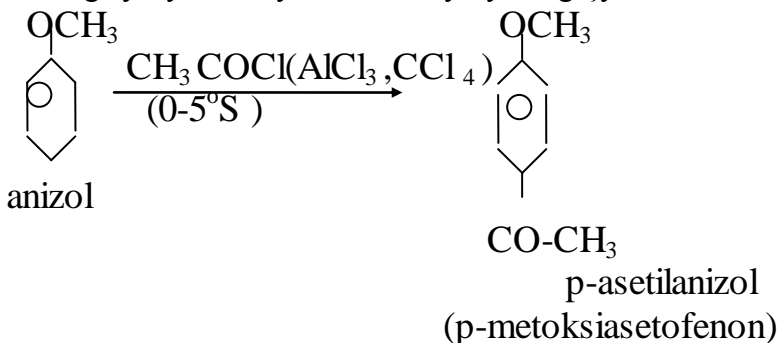
Aromatiki birleşmeleri Fridel-Kraftsyň usuly boýunça asilirlmek

Asilirleme reaksiýasy üçin (elektrofil orun-tutma) karbon kislotalarynyň dürli önümlerini peýdalanmak mümkin, aldegidler, ketonlar we beýleki birleşmeler, ýöne köplenç hlorangidridler we angidridler ulanylýar.

Asilirleýji reagentleriň elektrofilligi otnasitel uly däl, şonň üçinem aromatiki birleşmeleri asilirlmek katalizatorlaryň gatnaşmagynda geçirilýär.

Aromatiki birleşmeleri asilirlmek reaksiýasy alyuminiý hloridiniň gatnaşmagynda geçirilýär (Fridel-Krafts boýunça) Häzirki wagtda katalizator hökmünde köplenç polifosfor kislotasy peýdalanylýar. Eger-de täsirleşýän birleşme polifosfor kislotasynda täsirleşýän bolsa, onda uly çykym alynýar. Polifosfor kislotasynda asilirlmek garyşyk angidridiň emele gelmegi boýunça geçýär

Kislotalaryň hlorangidridleri fenolyň gidroksil topary bilen reaksiýa girip, çylşyrymly efirleri emele getirýärler. Alyuminiý hloridi, öz gezeginde alyuminiý fenolýatyny emele getirip biler, çökündi görnüşünde çöküp, reaksiýany kynlaşdyryp biler. Şeýle çylşyrymlylyklardan gaçmak üçin fenoly ilki alkilirlmeli, soňra reaksiýa asilirleýji reagentleri goşmaly. Reaksiyon garyndy sowadylanda reaksiýa ýeňil geçýär.

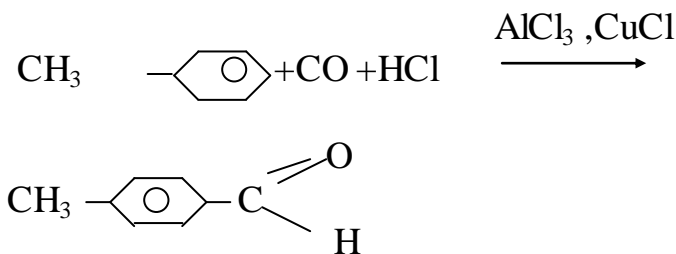


Asilirlеме reaksiýasynyň ikinji warianty Frisiň gaýtadan toparlanmasy-fenolyň çylşyrymly efirlerini oksiketonlara öwürmekden ybarat.

o we p-oksiketonlaryň garyndysynyň emele gelmegi bu usulyň ýetmezçiligidir. Garyndyny bug bilen kowýarlar:ortoizomer içkimolekulýar wodorod baglanşygy emele getirýar, şonuň üçinem bug bilen uçýar, para-izomer molekulalara wodorod baglanşygy emele getirip bug bilen kowulmaýar.

Frisiň gaýtadan toparlanmasynda ulanylýan katalizatorlar dürlidir. Has giňden metallaryň hloridleri peýdalanylýar: AlCl_3 , SnCl_2 , TiCl_4 , ZnCl_2 , ýöne fluorowodorod, BF_3 we aýratynam polifosfor kislotasy, käýarym reaksiýa katalizatorsyz geçirilýär. Aromatiki ýadro formil radikaly girizmek asilirlеме reaksiýasynyň hususy ýagdaýydyr. Giňden ulanylýan usullaryň biri aromatiki ýadro aldegid topary girizmekdir.

Gatterman-Kohanyň reaksiýasy senagatda ulanylýar, benzol we onuň gomologlary formil topara gizirilýar. Aromatiki uglewodorod CO we HCl bilen katalizatoryň gatnaşmagynda işlenilýär:



Alkil topar saýlawjylykly formil toparý para-ýagdaýa ugrukdyrýär. Katalizator hökmünde AlCl_3 we CuCl peýdalanylýar; bu garyndy CO bilen kompleks emele getirýär we ony reaksiýon garyndyda saklaýar.

Aromatiki birleşmeleri formilftorid täsir etdirip geçirýärler:



Formilftorid aromatiki uglewodorodlar, spirtler, fenollar, karbon Kislotalarynyň duzlary, tiospirtler, birlenji we ikilenji aminler bilen täsirleşýär.

Bölüm 3. Okislenme-gaýtarylma reaksiýalar

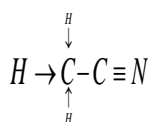
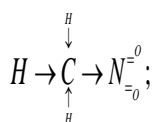
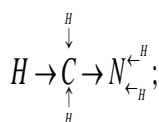
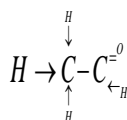
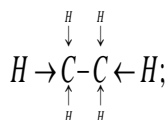
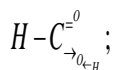
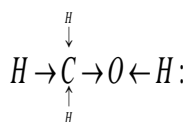
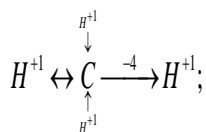
Okislenme reaksiýasy barada umumy düşünje

Okislenme reaksiýalary köp başgançakly geçýän hadysalara degişlidir. Olaryň geçýän reaksiýalaryň mehanizmi birmeňzeş däldir we substratyň gurluşyna, okislendirijiniň tebigatyna hem-de reaksiýanyň geçiş şertlerine baglydyr. Okislenme reaksiýalaryň kömegi bilen karbon kislotalaryny, aldegidleri, ketonlary, X-oksidleri, hinonlary, üçlenji aminleriň, N-oksidleriň we beýleki organiki birleşmeliň toparlaryny sintezläp almak mümkin. Okislendirijiler hökmünde kislorod, kaliý

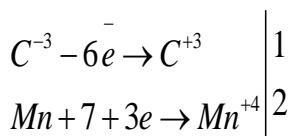
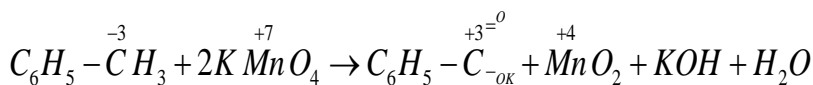
permanganaty, hrom angidridi, hrom garyndysy, azot kislotasy gürşunyň dioksidi, gürşunyň tetrasetaty seleniň dioksidi, wodorodyň peroksidi, demir hloridi ulanylýar.

Şol bir organiki birleşmeler okislendirijiniň tebigatyna görä dürli maddalara öwrülip bilýärler. Meselem, anilin hlorymtyk kislotanyň gatnaşmagynda okislense p-aminofenol alynýar, anilin hromkislotasynyň gatnaşmagynda okislense, p-hinon alynýar, anilin nadkislotanyň gatnaşmagynda okislense nitrobenzol alynýar. Okislenmäniň dürli önümlerini reaksiýanyň şertini üýtgedip hem alyp bolýar. Egerde anilini turşy sredada kaliý permanganatynyň gatnaşmagynda okislendirsek onda okislendiriji polikondensasiýa reaksiýasy netijesinde, anilin gara alynýar. Eger-de anilini bitarap sreda-da kaliý, permanganatynyň gatnaşmagynda okislendirsek, onda reaksiýanyň önümi azobenzol bolar. Eger-de anilini aşgar sreda-da kaliý permanganatynyň gatnaşmagynda okislendirsek, onda nitrobenzol alynýar.

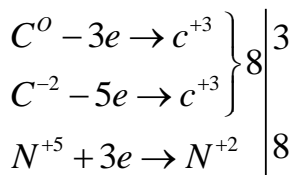
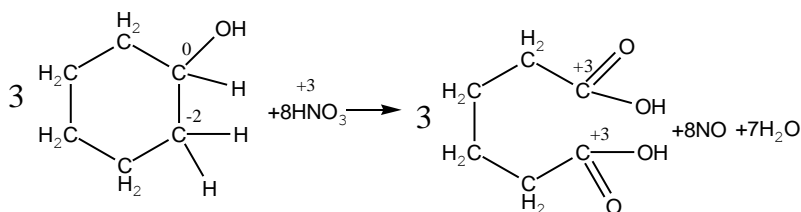
Okislenme-gaýtarylma reaksiýalarynda stehiometriki hasaplama geçirilende atomlaryň şertli okislenme derejelerini hasaba almak zerur bolup durýar. Atomlaryň okislenme derejesi kowalent baglanyşyk güýçli elektootrisatel atoma süýşende ýüze çykýar. Käbir organiki birleşmeleriň atomlaryndaky okislenme derejelerine seredip geçeliň :



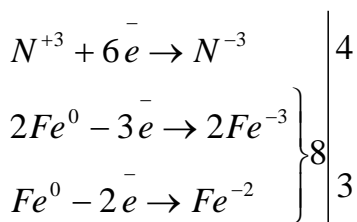
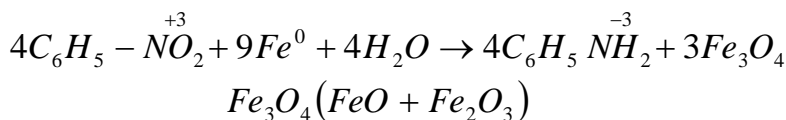
Okislenme–gaýtarylma reaksiýalaryndaky koeffisiýentleriň hasaplamasyny şeýle görkezmek bolar.



Şu reaksiýada toluol kaliý permanganytynyň gatnaşmagynda okislenip benzoý kislotasynyň kaliý duzyna öwrülýär.



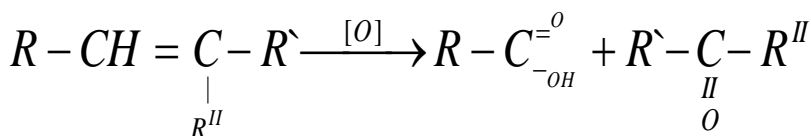
Azot kislotasy okislendiriji bolup hyzmat etmegi netijesinde siklogeksanoldan geksonion kislota alynýar.



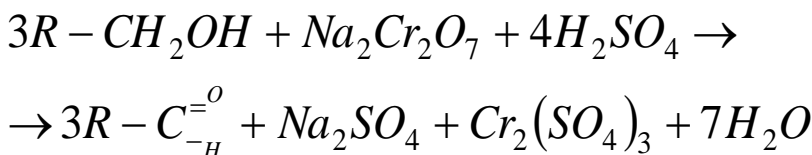
Ýokarda Zininiň reaksiýasy getirilen. Bu reaksiýa hem okislenme-gaýtarylma reaksiýa degişlidir. Bu ýerde demir okislenip nitrobenzol aniline çenli gaýtarýar.

Birlenji spirtleriň okislenmegi

Senagatda we tejribehanada doýmadyk birleşmeleri okislendirip karbon kislotalaryny we ketonlary sintezläp alýarlar. Ikili we üçli baglanyşyklar okislendirijilere gaty duýgur bolýarlar (HNO_3 , KMnO_4 , Cr_2O_7 , hrom garyndysy).

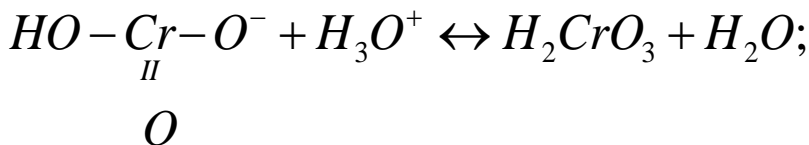
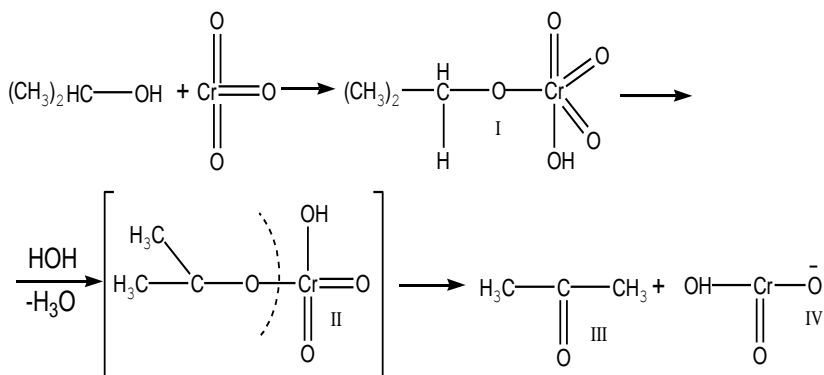


Birlenji spirtler okislenende aldegidler alynýar. Olar hem öz gezeginde okislenip karbon kislotasyňa öwürülýärler. Aldegidleriň okislenmeginiň önüni almak üçin birnäçe usullar ulanylýar. Pes temperaturada gaýnaýan aldegidleri emele geldigiçe aýryp durýarlar.

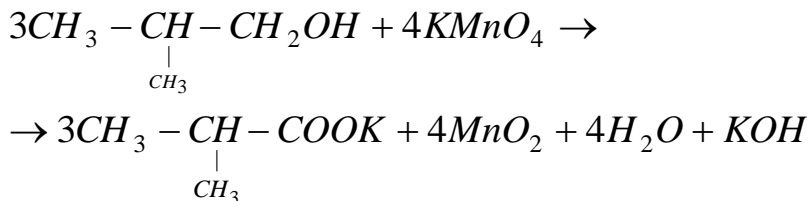


Ikilenji spirtleriň okislenmegi

Ikilenji spirtler okislenende ketonlar alynýar. Olar okislendiriji maddalara durnukly bolýarlar. Köplenç dihromatynyň gatnaşmagynda, benzofenony alýarlar. Hrom anhidridini ýa-da beýleki okislendirijiler hem ulanylyp ikilenji spirtleri okislendirmek bolar.

$$Na_2Cr_2O_7 \xrightarrow[-Na_2SO_4]{H_2SO_4} H_2Cr_2O_7 \rightarrow H_2CrO_4 + CrO_3$$


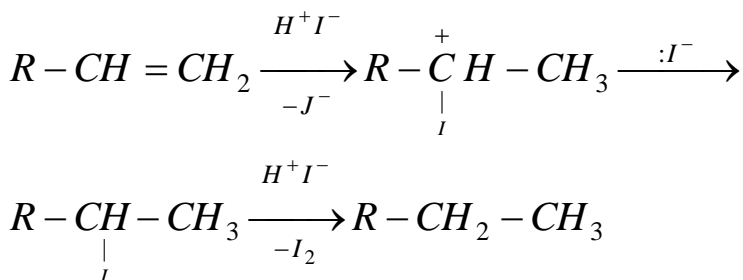
Ikilenji spirtleriň okislenmegine birnäçe mysallar.



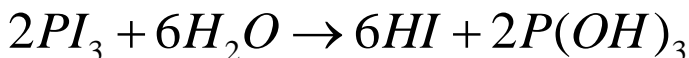
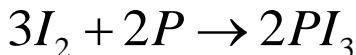
Gaýtarylma reaksiýalary

Spirtleri, aminleri we ikili,üçli baglanyşyklary kemeltmek üçin, olary sintezläp almak üçin gaýtarylma reaksiýalary ulanylýar. Gaýtaryjyler hökmünde ammiakdaky, ýa-da absolýut spirdaki aşgar metallary, turşy sredadaky galaýy, sink, turşy we aşgar sredadaky alýuminiý, Sn (II), Fe (II), Ti (III), sulfidler, gidrosulfidler, gidrozin we başga maddalar ulanylýar.

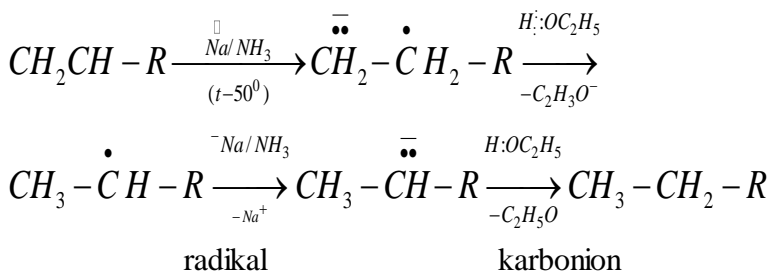
a) Ýodlywodorod kislotasy işjeň gaýtaryjydyr.



Reaksion garyndydan ýody aýyrmak üçin gyzyň fosfor goşýarlar. Emele gelen fosfor ýodidi gidrolize sezewar bolýar:

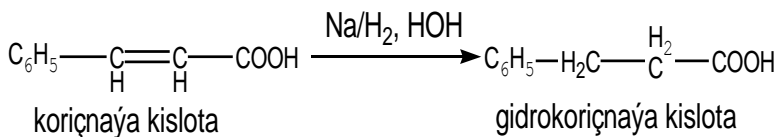


Ikili baglanyşyk saklaýan birleşmeleri etanolyň ýa-da metanolyň gatnaşmagynda ammiakdaky natriý bilen gaýtarylýar. Bu reaksiýanyň mehanizm şeýle düşündirilýär: natriý elektron çeşmesi bolup hyzmat edýär. Reaksion sistema goşulýan spirt bolsa protonyň çeşmesi bolup hyzmat edýär.



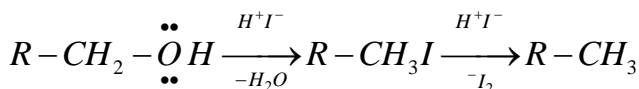
Goşmaça önüm görnüşinde natriý alkogolyaty emele gelýär. Geterosiklik aromatık birleşmeler bölünip çykýan

wodorodyň hasabyna gaýtarylýar. Bu reaksiýa Buşnegradskiniň reaksiýasy diýilýär.



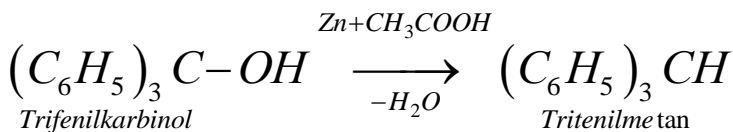
Spiritleriň gaýtarylmagy

Alifatiki hatara degişli bolan birinji spirtler 57 %-li HJ-da gaýtarylýar. Reaksiýa iki basgançakda geçýär, birinji basgançakda gidroksil topar ýodyň aniony bilen çalyşýar. Bu ýerde nukleofil çalyşma reaksiýasy geçýär. Soňra alkilýodid alkana çenli gaýtarylýar..



Reaksion garyndydaky iody aýyrmak üçin gyzyň fosfor goşýarlar.

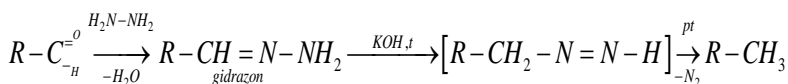
Aromatik spirtleri gaýtarmak spirdaki arassa aromatik spirtleri gyzdymak bilen uksus kislotasyndaky sinkiň gatnaşmagynda doly gaýtaryýarlar.



Ketonlaryň we aldegidleriň gaýtarylmagy

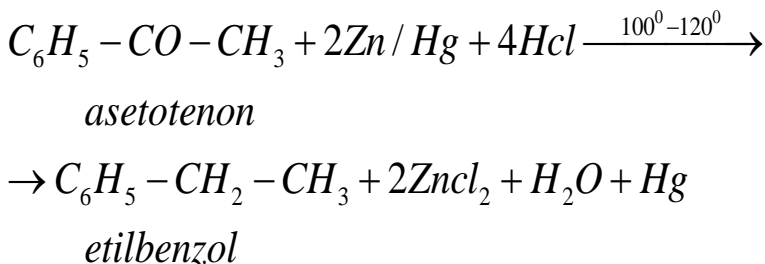
Karbonil toparlar aşgar sredasynda gidrariniň gatnaşmagynda gaýtarylýarlar. Olar metilen we metile çenli gaýtarylýarlar. Bu reaksiýa Kižneriň (1911 ý) reaksiýasy diýilýär.

Başda emele gelen gidrazon, gaty KOH we platinanyň gatnaşmagynda gyzdyrylanda dargaýar:



Kaliý gidroksidi wodorodyň geçmesini platina bolsa azodyň bölünip aýrylmagyny üpjün edýär.

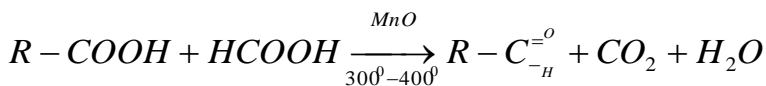
Ýene-de bir usuly Klemmensanyň usuly:



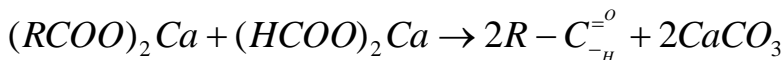
Karbon kislotalarynyň önümleriniň aldegidlere
gaýtarylmagy

Aldegidleri karbon kislotalaryň önümlerini gaýtarmak bilen alýarlar.

Esasan hem hlorangidridler, amidler, nitriller, çylşyrymly efirler gatarylýarlar. Karbon kislotalar bilen artykmaç alynan garynja kislosynyň garyndysy katalitiki piroliz edilende oňat çykym bilen aldegidler alynýar. Reaksiýanyň şertine görä garynja kislotasy kömür kislotasyna çenli okislenýär:

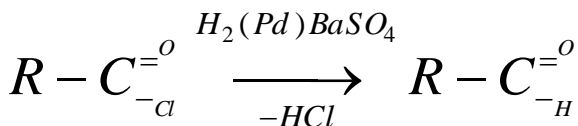


Köplenç Pirianyň reaksiýasy ulanyp aldegidler alynýar:

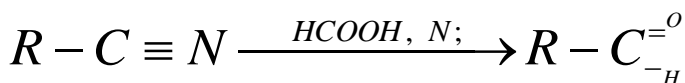


Aldegidler hlorangidridleri katalitiki gidrirläp almak bolar.

Bu reaksiýa Rozenmundyň reaksiýasy diýilýär:

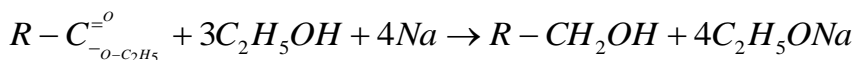


Aromatik aldegidler Reniniň nikeliniň gatnaşmagynda nitrilleri gaýtaryp alyrlar. Gaýtaryjylar bolup natriý gidrofosfiti, uksus kislotasynyň suwdaky ergini, garynja kislotasy, gidrazin hyzmat edýär.

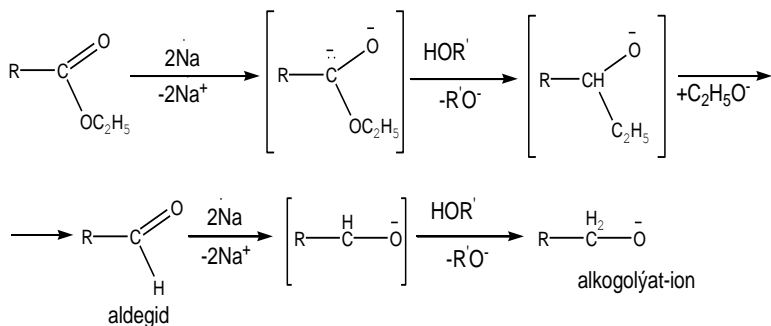


Karbon kislotalarynyň önümleriniň spirlere gaýtarylmagy

Natriý metalyny we suwsyz spirtiň kömegi bilen çylşyrymly efirler ýa-da nitriller spirlere çenli gaýtaryrlar.



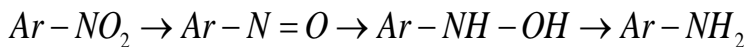
Bu reaksiya Buwo we Blanyň reaksiýasy diýilýär. Onümiň mehanizmi:



Arylyk başgançakda aldegidler alynýar, soňra birlenji spirtiň natriý alkogolyatyna öwrülýär. Elektronlaryň donory bolup spirtler hyzmat edýär.

Aromatiki nitrobirlleşmeleriň gaýtarylmany

Birlenji aromatiki aminler köplenç Zininiň reaksiýasynyň kömegi bilen aýýarlar. Nitrotoparlar gaýtarylanda aralyk önüm emele gelýär, olaryň alnyş önümleri reaksiýasynyň geçiş şertlerine bagly bolup durýar. Nitrotoparlaryň turşy sredadaky gaýtarylyşy:



nitrobirlleşme nitrozobirlleşme ari lg idroksia min arila min

Natriý metalynyň (metanoldaky) gatnaşmagynda nitrobenzol gaýtarylanda azoksibenzol alynýar.

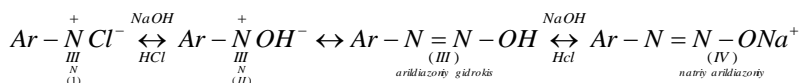
Sinkiniň we aşgarnyň gatnaşmagynda nitrobirleşmeler gaýtarylsa gidrazobenazol alynýar. Sinkiniň gatnaşmagynda we ammoniý hloridiniň suwdaky ergininiň täsiri bilen nitrobirleşmeler gaýtarylyp arilgidroksilaminler alynýar.

Bölüm 4. Diazo we azobirleşmeler

Diazobirleşmeleriniň gurluşy

Diazobirleşmeler birnäçe görnüşde bolup bilýär. Olar erginde bir-birine geçip bilýärler. Diazobirleşmeleriniň turşy, bitarap, oňgar sredadaky görnüşleri:

turşy sreda bitarap sreda aşgar sreda

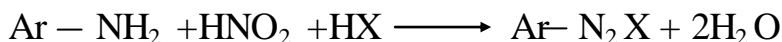


arildiazoniý hlorid

arildiazoniý
gidroksid

Diazotirleme reaksiýalar

Diazobirleşmeler birlenji aromatik aminleri azotly kislotalar bilen diazotirläp alýarlar (P.Griss, 1858). Umumy görnüşde diazotirmek reaksiýasy birlenji aminlerden aşakdaky ýaly alynýar:



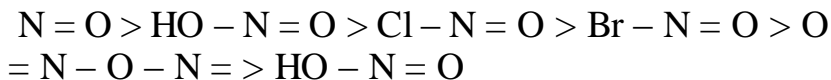
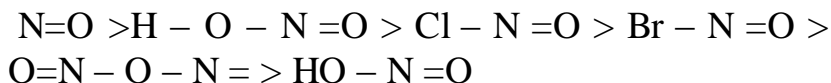
Azotly kislotany natriý nitratyndan alýarlar. Ýöne diazotirleme reaksiýasyna azotly kislota we işjeň elektrofil reagentler gatnaşýarlar.

Elektrofil diazotirleýji agentler aşkdaky shema boýunça emele gelýär: [6]



bu ýerde $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{OSO}_3\text{H}$ we beýlekiler.

Reaksiýa duz kislotasynda geçirlende esasy elektrofil reagent nutrofil hlorig hasaplanýar, gowşadylan kükürt kislotasynda diazotirlenende-nitrozasidiý kation hasaplanýar. Ondan hem başga,suwly sredada diazotirleme reaksiýasynda azot (III) oksidi gatnaşýar. Diazotirleýji agentleriň elektrofil işjeňligi şu hatarda kemelýär/;



Diazotirleme reaksiýanyň şertleri we reaksiýanyň geçişini barlamak

Diazotirlemek reaksiýasy sowadylanda we güýçli turşy sredada geçiriläýr. Kislota birinjiden nitrirlerden azotly kislota bölmek, ikinjiden azotly kislota nitrirlerden bölmek, üçünjiden goşmaça reaksiýasyny togtatmak-diazomin birleşmeleri emele getirmek üçin gerek.

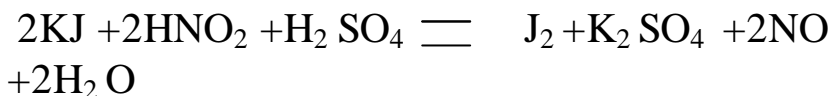
Suwly sredada diazotirleme aminleriň we olaryň duzlarynyň ereýjiligi uly ähmiýete eýedir. Aminler çalt diazotirlenýär, duzlary suwda ereýärler (anilin, toluidin, anizidin, hloranilin we beýl). Gyzdyrlanda ereýän aminleriň duzlary hem ýeňil diazotirlenýärler, olar sowadylanda ýuka dispes suspenziýa görnüşinde çökýärler. Käbir ýagdaýlarda duzlaryň ereýjiligini kislotaňyň saýlawy kesgitleýär. Meselem, benzidin we naflaminler gyzdyrlanda duz kislotaşynda oňat ereýärler, kükürt kislotaşynda eremeýärler, şonuň üçinem olaryň diazotirlenmegi adatça duz kislotaşynda geçirilýär.

Benzolyň we naftoliniň aminosulfokislotalary suwda ýaramaz ereýärler, ýöne olaryň natriý we ammoniý duzlary oňat ereýärler. Şonuň üçinem sulfanil ýa-da naftion kislotaşy diazotirlemeden ön aşgarda eredilýär.

Diazotirleme reaksiýasy pes temperaturada geçirilýär (adatça O-dan $+5^{\circ}$ S-a çenli) şeýle hem diazobirleşmeler durnuksyz we ýokary temperaturada dargaýarlar. Reaksion garyndyda bolýan azotly kislota hem termiki durnuksyzdyr. Diazotirleme reaksiýasy elektrotermikidir (ýyllyk effekti 84-135 kJ/mol). Şonuň üçinem reaksiýa başlamazdan ön aminiň we natriý nitratynyň erginleri sowadylýar, olar reaksiion garynda geçirlenden soň içi buzly gapda saklamaly ýa-da buzy reaksiion massa goşmaly.

Diazotirleme reaksiýasynyň geçmeginiň barlag indikator kagyzygynyň kömegi bilen amala aşyrylýar. Erginde

saklanýan azotly kislota iod aniony iod molekulasyňa öwürýär. Bölünip çykýan iod krahmal bilen häsýetli reňki berýär.

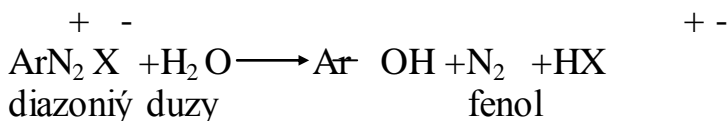


Iod krahmal kagyz erginde okislendiriji bolamgy üçin indikatordyr. Ol howada gögerýär: bu ýagdaýda okislendiriji kislorod hasaplanýar.

Diazotirlenmede goşmaça reaksiýalar Aromatiki birleşmeler diazotirlenende birnäçe goşmaça reaksiýalar geçip biler.

Birinjiden, erginde mineral kislotalar ýetmezçilik etse diazaminbirleşmeler emele gelýär. Kislotalaryň ýetmezçiligi erkin aminiň konsentrasiýasyny ýokarlandyrýar, ol emele gelen diazokation bilen reaksiýa girýär.

Ikinjiden diazoniý duzларыnyň dargamagy bolup geçýär, fenollaryň emele gelmegine getirýär. Reaksiýasynyň tizligi temperaturanyň ýokarlanmagy bilen artýar, şonuň üçinem reaksiýanyň temperaturasynyň barlagy zerur. Bu hadysa gaz şekilli azodyň bölünmegi bilen geçýär.



Üçünjiden, temperatura rejimine gözegçilik edilmese, kislota dargaýar, şonda azodyň (IV) we (II) zäherli oksidleri çykýar.



Diazotirlemegiň usullary

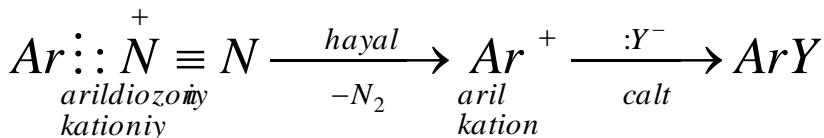
Köplenç diazotirlemekde göni we ters usullar peýdalanylýar.

Diazotirlemegiň göni usulynda birlenji aromatik amin mineral kislotanyň artykmaç ergininde eredip onuň duzunyň suspenziýasyny alýarlar. Soňra sowadylanda alnan ergine natriý nitratynyň suwly erginini guýýarlar. Şeýle usul bilen anilin, toluidin, ksilenden, benzidin, naftilamin we beýlekiler diazotirlenýär.

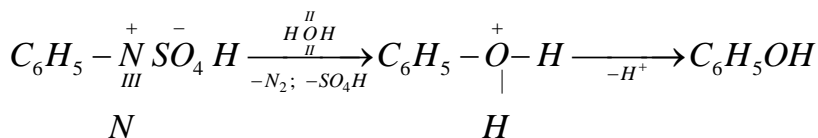
Gowşak esas häsýetli aminler konsentirlenen kislotalarda diazotirlenýärler. Amin, meselem pikramin konsentirlenen kükürt, fosfor we buzlaşan uksus kislotasynda eredilýär we bu ergine ýuwaş-ýuwaşdan nitrohlorid goşulýar.

Azodyň bölünip çykmagy bilen geçýän diazobirleşmeleriň reaksiýasy

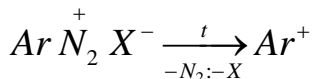
Diazoniýa duzlary gyzdyrylanda diazokation tehniki dargaýar we molekulýar azot bölünip çykýar. Hem-de reaksiýa ukuply arilokation emele gelýär:

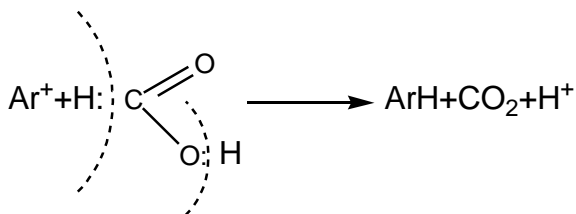


Bu reaksiýanyň tizligi diazoniý kationyň konsentrasiýasyna baglydyr. Nukleofil reagentiň konsentrasiýasyna bagly däldir. Diazoniý topar gidroksil topar bilen çalşylandaky arilkationyň suw bilen reaksiýasy. Fenollar alynanda arildiazoniniň hloridleri alynman sulfatlary ulanylýar:

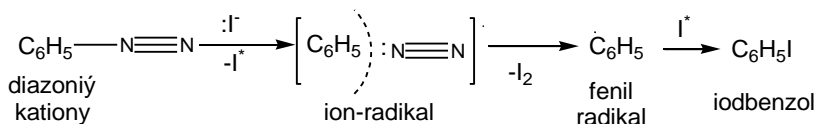


Diazoniý toparý wodoroda çalyşmak üçin dürli gaýtaryjylar ulanylýar, meselem garynja kislotasy:





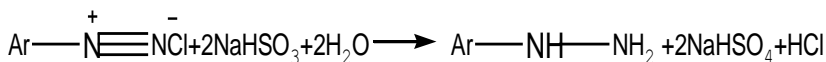
Diazoniý topary ýoda çalyşmak üçin diazoniýniň duzunyň erginine kaliý ýodidiniň ergininden goşýarlar. Şu usul bilen ýodbenzol, *p*-ýodtoluol, *o*-nitroýodbenzol alynýar:



Azodyň bölünip çykamazlygy bilen geçýän diazoniý duzlanynyň reaksiýasy

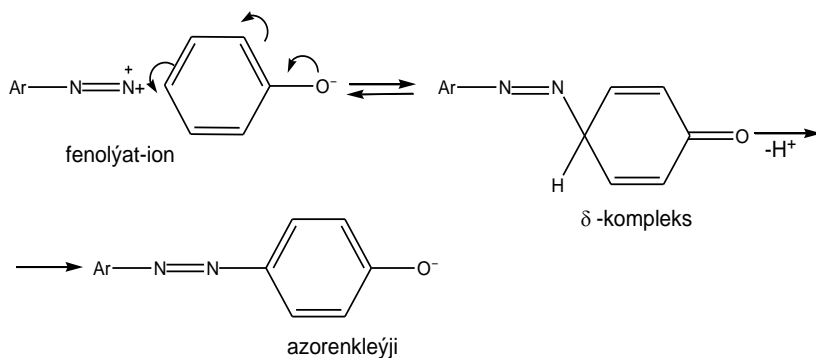
Arilgidrazinler diazoniniň duzlaryny gaýtaryp alynýar. Gaýtarylma duz kislotadaky galaýynyň hlridi, sulfidler we beýleki maddalar bilen geçirilýär.

Senagatda fenilgidrazin, fenilgidrozin-*p*-sulfokislota, 2-hlorfenilgidrazin we beýleki önümler diazoniý duzlary bilen natriý gidrosulfiti özara täsirleşip alýarlar:



Azobirleşmeler

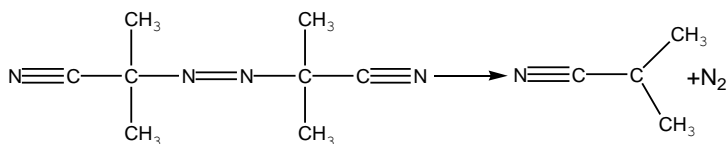
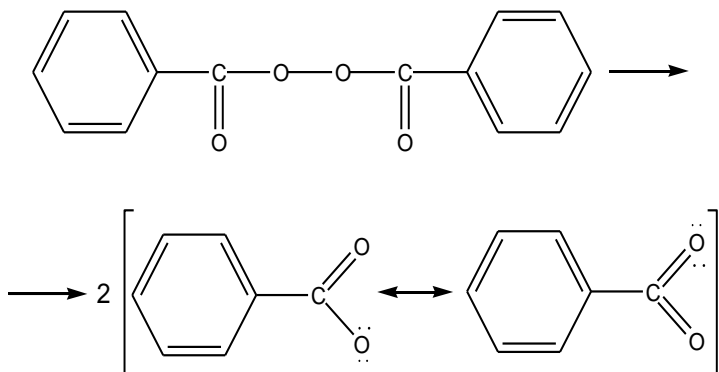
İki sany aromatik ýadro bilen birleşen azotopary ($-N=N-$) saklaýan maddalara azobirleşmeler degişlidir. Meselem azobenzol $C_6H_5 - N = N - C_6H_5$. Azobenzolyň amino we oksini önümleri azoreňkleýji maddalar görnüşinde ulanylýar. Azobirleşmeleriň köpüsi azutgaşma reaksiýalaryň kömegi bilen alynýar. Reaksiýa iki madda gatnaşýar: diazoniniň duzy we fenol ýa-da aromatikini amin:



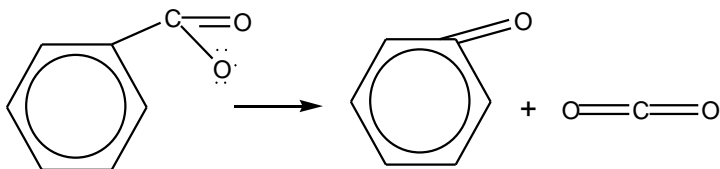
Bölüm 5. Radikal çalyşma we birleşme reaksiýalary

Organiki sintezde radikal çalyşma we birleşme reaksiýalary galogen-önümleri, kislorod saklaýan organiki birleşmeleri almakda giňden ulanylýar. Radikal reaksiýalaryň köpüsiniň zynjyrlý yzygiderlikde geçmek häsiýeti bardyr. Radikal reaksiýasyny inisirlemek üçin organiki peroksid birleşmeler, azobirleşmeler ulanylýar. Meselem: Peroksid benzoilyň we azo

izobutironitriliň termolizi radikal reaksiýasyna mysal bolup biler.



Benzoiloksid ýa-da benzoiloksid radikaly radikal reaksiýasynyň inisiatory bolup durýar. Eger-de ondan CO_2 bölünip aýrylsa, onda güýçli durmuksyz we güýçli işjeň fenil radikalyna öwrülýär we radikal reaksiýasyny inisirleýär.



Radikal reaksiýalaryň inisiatorlary bolup O_2 , NO we NO_2 hyzmat edýär. Jübütleşmek electron saklaýan bölejikler

fotoliziň kömegi bilen hem alynýar. Radikal reaksiýalaryň köpüsi gaz fazasynda geçirilýär.

Alifatiki hatardaky radikal çalyşma reaksiýasy

a) Wodorodnyň atomyny galogene çalyşmak.

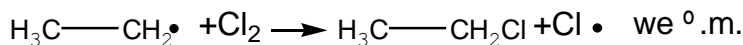
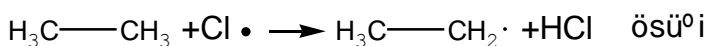
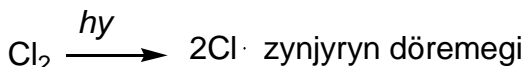
Galogenerleme uglewodorodlar we olaryň dürli önümleri geçip bilýär. Olaryň ähmiýetlişi hlorlama we bromlamadyr.

Hlorirleýji agent bolup hlor we hlorly sulfüril, bromirleýji agent bolup brom we bromsuksinimid hyzmat edýär.



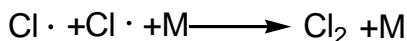
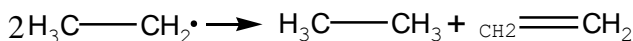
Hlorlama we bromlama ekzotermiki reaksiýalara degişlidir. Hlorirlenende 108 kJ/mol., bromirlenende -40 kJ/mol energiýa bölünip çykýar. Bromlama haýal geçýär, ýöne çykymy ýokary. Hlorlama çalt geçýär. Ýod doýan uglewodorod bilen täsirleşmeýär. Hlorlama we bromlama ýagtylyk bilen, gyzdýrylanda we radikal reaksiýalaryň himiki inisiatorlary bilen inisirlenýär.

Etanyň hlorlanmasynyň mehanizmi şeýle asakdaky ýalydyr :

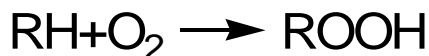


Zynjyr rekombinasiýanyň netjesinde, radikallar disproporsionirlemende, gabyň diwarjygyna radikallar işlenende, radikal reaksiýasynyň ingibitorlary bilen radikallar özara taäsirleşende üzülýär

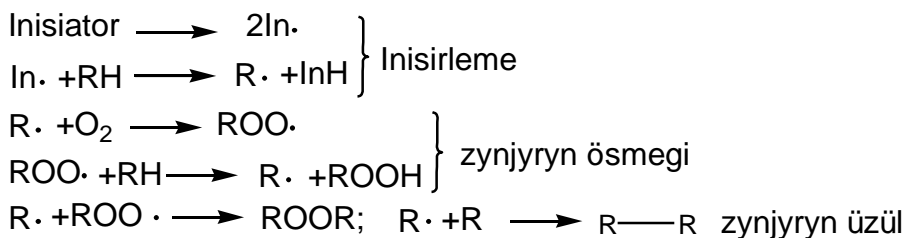
Aşakda zynjyryň üzülişine mysal hökmünde radikallaryň disproporsionirlemegi we hlor atomynyň rekombinasiýasy görkeziýär.



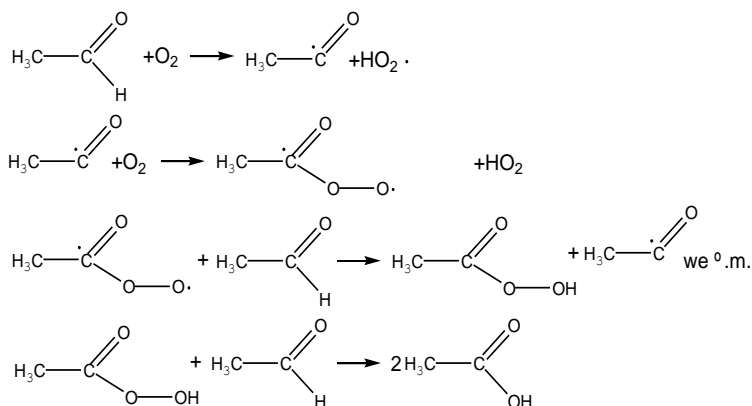
Kislorod bilen organiki birleşmeleriň arasynda radikal-zynjyr reaksiýasynyň geçmegi bilen gidroksidiň alynmagyna autookislenme diýilýär. Bu reaksiýa pes temperaturada geçýär.



Gidroperoksidleriň emele gelmeginiň mehanizmi şeýle aşakdaky ýalydyr :

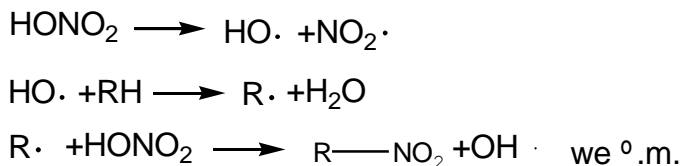


Aldegidler autookislenme ýeňil geçýär. Netijede karbon kislotalary emele gelýär. Kislorod inisiator bolup durýar.

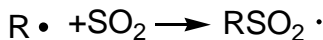
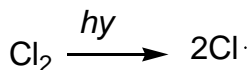


Sokry reaksiya radikal däldir ol geterolitiki mehanizm boýunça geçýär we kislota bilen katalizlenýär.

Nitrirleme suwuk we gaz färsynda geçirip bolýar.



Fotohimiki sulfohlorirleme şeýle geçýär.

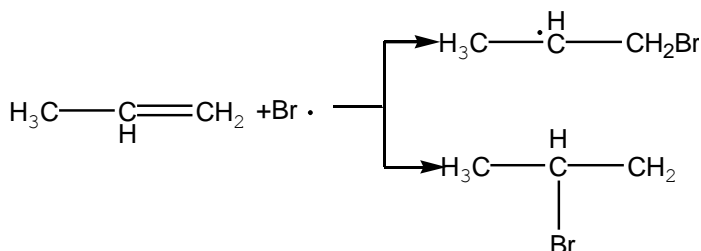


Sulfohloridler bilen birlikde garyndy görnüşinde galogen önümler emele gelyär.

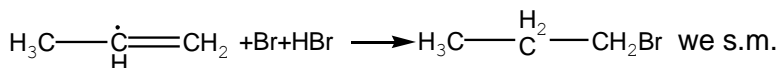
Uglerod –uglerod ikili baglanyşyk saklanýan baglyşykda radikal birleşme reaksiýasy.

Bu reaksiýa polimerleri we organiki birleşmeleri almakda giňden ulanylýar. Radikalyň birleşmegi netijesinde durnukly radikal alynýar.

Meselem:

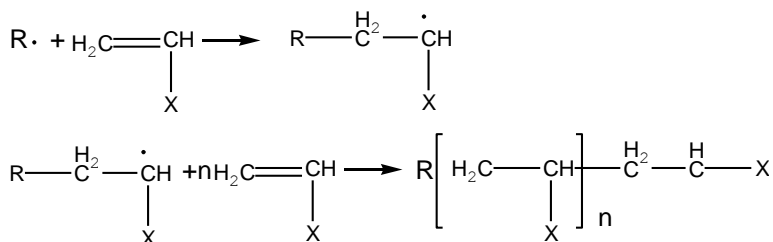


Bu reaksiýanyň netijesinde durnukly ikilenji radikal emele gelyär. Olar öz gezeginde bromowodород bilen täsirleşýär:

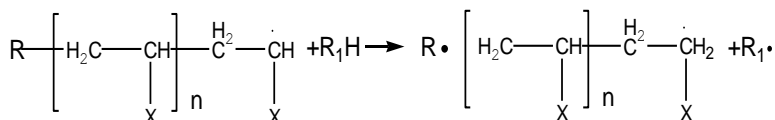


b) Polimerleşme reaksiýasy.

Ýokary molekulýar birleşmeleri almakda polimerleşme reaksiýasy şu aşakdaky monomerler ulanylýar: etilen, propilen, winilhlid, winilasetat we başgalar.



Polimerleşme reaksiýasy pes temperaturada alnyp barylýsa ýokary molekulýar massaly polimerleri almaga mümkinçilik döredýär.



Bölüm 6. Orkaniki reaksiýalarda kataliz

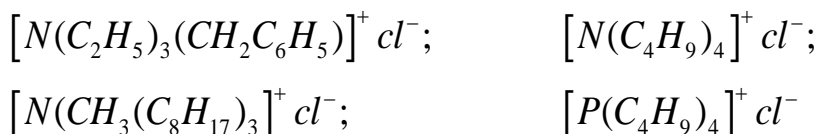
Katalitiki hadysa dürli reaksiýalar degişli, şonuň üçin hem birmeňzeş kataliziň mehanizmi ýokdyr. Komponentleriň agregat ýagdaýyna görä katalitiki reaksiýalary toparlara bölýärler. Eger-de başlangyç maddalar we katalizator bir fazada

bolsalar onda gonogen kataliz diýilýär. Çylşyrymly efirler alnanda katalizator bolup kükürt kislotasy gatnaşýar. Eger-de reaksiýa erginde geçýän bolsa, onda gomogen katalitik reaksiýa mysal bolup biler.

Spiritleriň degidrotasiýasynda, spirtiň bugy gaty halyndaky katalizator üstünden goýberilýär. Bu ýerde reagent we katalizator dürli agregat halyndadyr. Bu geterogen katalitik reaksiýa degişlidir. Öz gezeginde gomogen katalizi hem ulanylýan katalizatorlara görä toparlara bölýärler.

- 1) kislota –esas
- 2) okislenme – gaýtarylma
- 3) koordinasion
- 4) gomogen gaz fazasyndaky.

Häzirki wagtda fazara katalizatorlar giňden ulanylýar. Iki sany garyşmaýan erginde geçirilýän sintezde reaksiýasynyň tizligi artýar, arassa ýokary çykymlylyk bolýar. Fazara katalizde dörtlenji ammoniý we fostoniý duzlary ulanylýar:



Getorogen kataliz

Getorogen katalitik reaksiýalar senagatda tejribehanada giňden ulanylýar. Katalizator hökmünde köplenç metallar we olaryň oksidleri ulanylýar.

Getorogen katalitik hadysalaryň esasy görnüşleri:

1. Kreking-nebtiň kowgysyndaky ýokary fraksiýalaryň önümlerindäki predel uglewodorodlaryň ($C_{12}-C_{16}$) dargamagy, şu işi binzin fraksiýasyny almak üçin ýerine ýetirilýär (C_7-C_9).
2. Katalitiki reforming C_6-C_8 saklaýan uglewodorodlar birwagtyň özünde degidirlense, izomerleşme we siklileşme duçar edilip aromatik uglewodorodlar alynýar-benzol, toluol, ksilollaryň izomerleri. Olaryň himiýa senagatynda çig mal bölüp hyzmat edýär we ýokary oktan motor ýagyny öndürýärler.
3. Katalitiki alkilirleme aromatik uglewodorodlaryň gomologlaryny almakda ulanylýar, meselem etilbenzol we kumol.
4. Degidirlleme reaksiýasy. Bu reaksiýanyň kömegi bilen etilbenzoldan stirol, parafinlerden olefinler, olefinlerden diýenler alynýar.
5. Gidrotasiýa reaksiýasy. Spirtlerden olefinler alynýar.

6. Okislenme. Benzol malein anhidridine, naftalin ýa-da oksilol ftal anhidridine okislenýär.
7. Gidrirleme. Gysga baglanyşyga wodorodyň birikmegi ($C=C$, $C=C=O$, $C=NR$, $C=N$, $N=O$) Predel däl birleşmeler platinanyň ýa-da palladiniň gatnaşmagynda wodorody ýeňil birleşdirilýär.
- Senagatda katalizator hökmünde nikel, kobalt we demir nus bilen bilelikde. Sink, hrom we beýleki metallar ulanylýar.

Gomogen kataliz

- a) Kislota – esas katalizi organiki birleşmeleri sintezlemekde giňden ulanylýar. Kislota kataliziniň iki görnüşi bar: ýörite kataliz we umumy kislota katalizi. Ýörite kislota katalizi gidroksoniýa ionynyň tertibi bilen ýerine ýetirilýär. Bu reaksiýa çylşyrymly efirleriň kislota gidrolizi we saharozanyň inwersiýasy mysal bolup biler.

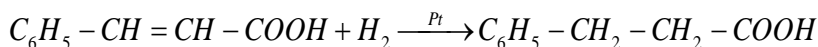
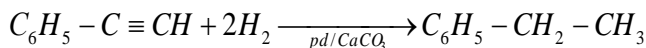
Umumy kislota katalizine etilwiniliň efiriň gidrolizi mysal bolup biler.

- b) Elektrofil we nukleofil katalizi. Elektrofil katalizde Luisiň kislotalary ulanylýar $AlCl_3$, BF_3 , $ZnCl_2$ we

başgalar/. Bu hadysaa Fridel-Kraftyň reaksiýasy mysal bolup biler.

Nukleofil katalizatorlaryna piridin, aromatik aminler, imidazol deňşlidir.

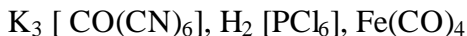
ç) Organiki himiýada okislenme-gaýtarylma katalizi metallaryň ionlarynyň gatnaşmagynda geçýär. Geterogen katalizine mysal:



Metallokompleks katalizi

Bu kataliz Fe , V , Mn , Fe , Co , Ni we Cu metallaryň duzlarynyň we kompleksiniň gatnaşmagynda ýerine ýetirilýär. Katalizator hökmünde köplenç aşakdaky birleşmeler ulanylýar.

1. Organiki däl kislotalaryň duzlary we kompleksi ulanylýar:



2. Organiki kislotalaryň duzlary ulanylýar, meselem $(Cu_3COO)_2 Cu$

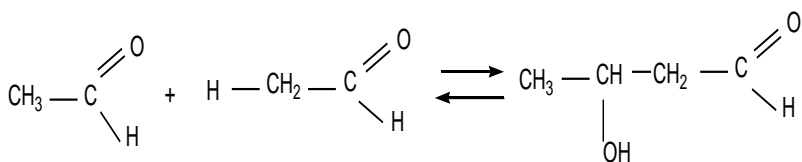
3. Metallaryň gidrid birleşmeleri.

Metallokompleks kataliz monomer we polimer materiallary almakda giňden ulanylýar.

Bölüm 7. Karbonilli birleşmelerde kondensasiya reaksiýalary

1) Aldol (ketol) kondensasiya reaksiýasy

Karbonil birleşmeler esasan ham aldegitler örän reaksiya ukyply birleşmelerdir. Olar dürli-dürli kondensasiya reaksiýasyna gatnaşyp täze uglerod-uglerod baglanyäygyny emele getirýärler. Köplenç kondensasiya reaksiýasyny netijesinde ýönekeý maddalar bölünip çykýar. Meselem: suw, etanol, hlorowodorod, ammiýak we başgalar. Kondensasiya reaksiýasynda katalizatorlar hökmünde esaslar we kislotalar gatnaşýarlar. Aldol we ketol kondensasiya reaksiýasy netijesinde α - oksikarbonil birleşmeler emele gelýär. Aldegitleriň kondensasiya reaksiýasy netijesinde aldegidospirtler – aldollar alynýar.



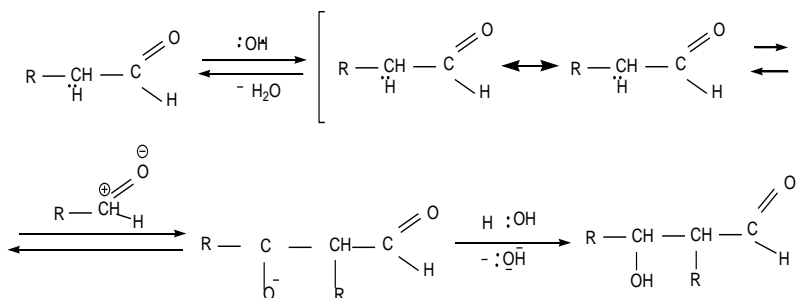
Karbonil
aldol (oksi aldegid)
komponentler

metilen komponent

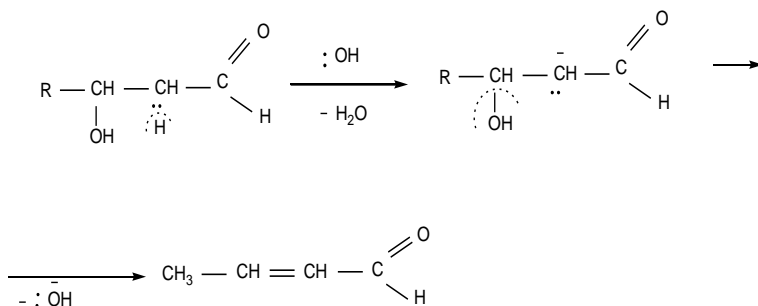
Ketonlaryň kondensirlenmegi bilen α -oksiketonlar – ketollar alynýar. Bu görnüşli kondensasiýa reaksiýasyna iki molekula gatnaşýar. Bir molekula karbonil topar bilän täsirleşýär, oňa karbonil komponent diýilýär. Beýleki molekula metilen (metil ýa-da metin) topar bilen täsirleşýän metilen topar α -uglerotda ýerleşen bolmaly. Metilen topardaky wodorod örän hereketjeňdir. Metilen topar bolup bu reaksiýalarda – ýagdaýda wodorodyň atomyny saklaýan aldegitler ýa-da ketonlar hereketjeň wodorody saklaýan beýleki birleşmeler bolup bilerler. Kondensasiýa reaksiýasynda katalizatorlar bolup esaslar we kislotalar hyzmat edýärler. Köplenç kondensasiýa reaksiýasyny aşgar sredada alyp barýarlar. Häzirki zaman katalizatorlary bolup ion çalyşma smolalar hyzmat etýärler. Olary reaksiýa gutarandan soňra reaksiýon garyndydan ýeňil aýryp bolýar.

Turşy we aşgar sredada aldol we kroton kondensasiýa reaksiýasynyň mehanizimi aşgar sredada aldol kondensasiýa reaksiýasy nukleofil çalyşma reaksiýasynyň mehanizimi boýunça geçýär. Katalizator hökmünde ulanylýan esasyň täsirinde metilen komponentiniň α - uglerodyndan wodorodyň protony bölünip aýrylýar (I). Netijede bu topar işjeňleşýär. Ol güýçli nukleofil reagentine –aniýona öwrülýär (II). Aniýonyň durnukly otrisatel zarýady bardyr. İşjeňleşen metilen komponenti, karbonil komponenti bolup duran ikinji aldegidin

molekulasyndaky karbonil uglerodyň üstüne hüjüm edýär(III). Bu bolsa aniónyň (IV) emele gelmegine getirýär. Olam öz gezeginde protirlenip aldola öwrülýär (V).

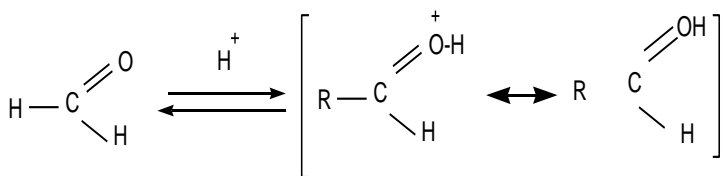


Aldol gyzdyrylanda suw bölünip aýrylýar. Netijede n doýgun däl aldegit alynýar. Muňa ýönekeý mysal bolup uksus aldegidiniň kondensasiýa reaksiýasy netijesinde kroton aldegidiniň alynmagydyr.

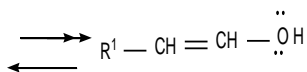
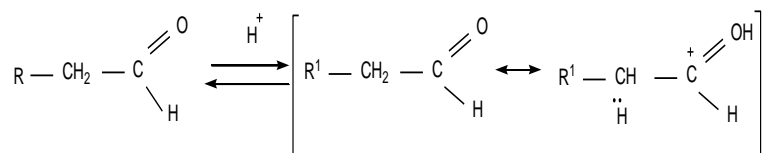


kroton aldeidi

Aldegidleriň we kketonlaryň kondensasiýa reaksiýasy netijesinde □- predel däl karbonil birleşmeleriň emele gelmegi bilen geçýän reaksiýa kroton kondensasiýa reaksiýasy diýilýär. Aldol kondensasiýa reaksiýasy yzyna gaýdýan reaksiýalara degişlidir. Käwagtlar kroton kondensasiýa reaksiýasy hem gaýdymly bolup bilýär. Turşy sredada aldegidleriň aldol we kroton kondensasiýa reaksiýasy başga görnüşli mehanizm boýunça geçýär. Turşy sredada katalizator karbonil komponenti işjeňleşdirýär. Aşgar sredada bolsa katalizator metilen komponenti işjeňleşdirýär. Şeýle hem, turşy sredada metilen komponent ýenola öwrülýär:

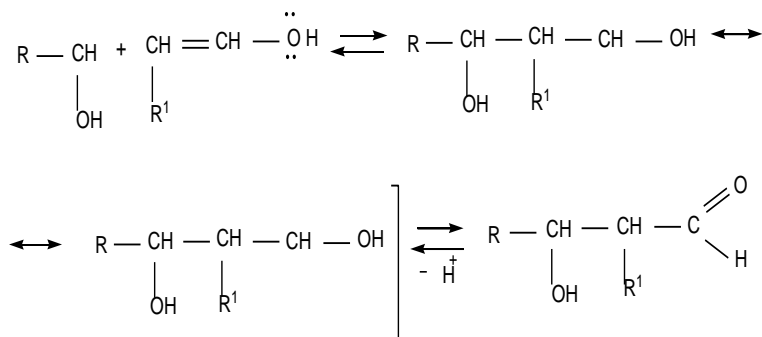


Işjeňleşen karbonil komponent

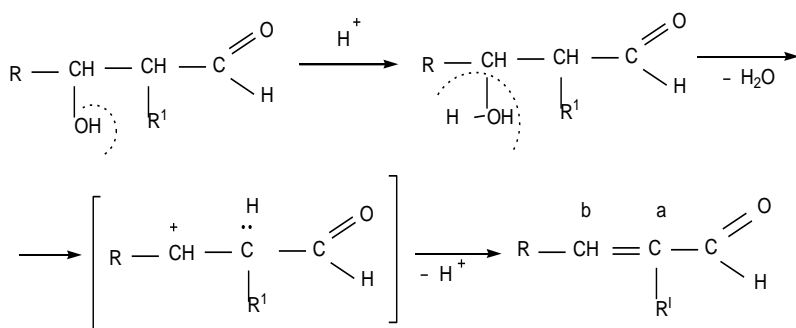


Metilen komponentiniň ýenol formasy

Protony aýrylan karbonil topar α - ugleroddaky protonyň aýrylmagyny ýeňilleşdirýär. Işjeňleşen karbonil topar (I) metilen komponentiň ýenol formasy (II) bilen özara täsirleşýär:



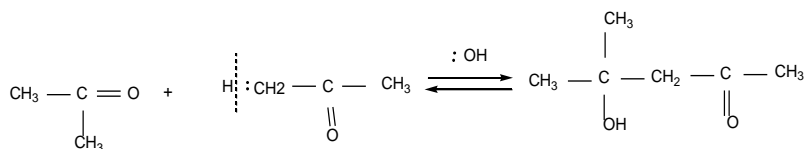
Kislotalaryň gatnaşmagynda geçýän kondensasiýa reaksiýasynda aldol almak köplenç başartmaýar. Degidrotasiýa reaksiýasy netijesinde predel däl aldegid alynýar. Ýagny krotón kondensasiýa reaksiýasy amala aşýar. Turşy sredada aldoldan suwuň bölünip aýrylmagyna seredeliň:



a- ýagdaýda wodorody saklaýan aldegitler aldol kondensasiýa reaksiýasy girmäne ukyply däldirler. Olara trimetil uksus aldegidi, benzoý aldegidi degişlidir.

Ketonlaryň kondensasiýa reaksiýasy

Ketonlaryň has işjeňi bolan aseton, aşgar katalizatoryň gatnaşmagynda pes temperaturada krotón kondensasiýa reaksiýasy netijesinde diaseton spirtine öwürülýär:

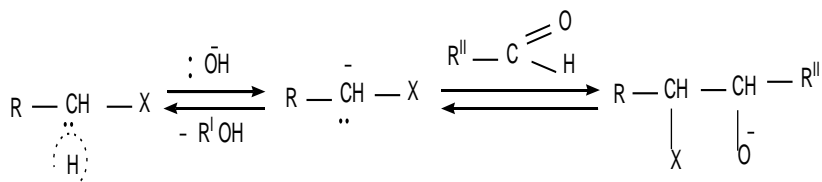


diaseton spiriti

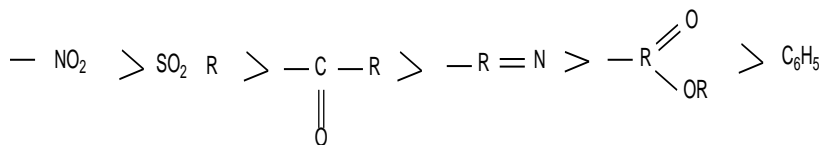
Diaseton spirtiniň çykymlylygyny ýokarlandyrmak üçin asetony bariniň gidroksidi bilen gyzdyrýarlar. Şu usul bilen 5-75%-e çenli çykymlylyk ýokarlanýar.

Aldegitleriň we ketonlaryň hereketjeň wodorod atomyny saklaýan alifatik hataryň berleşmeleri bilen kondensasiýa reaksiýasy

Aldegidleriň we ketonlaryň alifatiki hataryň birleşmeleri bilen kondensasiýa reaksiýasy aldol kondensasiýa reaksiýasy boýunça geçýär. Şu ýerde özünde hereketjeň wodorodyň atomyny saklaýan dürli maddalar metilen komponenti bilup biler. Olaryň şeýle gurluşy bolmalydyr: $R - CH_2 - X$ bu ýerde X – elektrono akseptor oruntutujy. Katalizatoryň (esasyň) täsirinde metilen (metil) topardan proton bölünip aýrylýar. Netijede reaksiýa örän ukyply karboanion (I) emele gelyär. Karboanion elektrofil häsiýete eýe balan karbonil uglerodynyň üstüne hüjüm edýär.

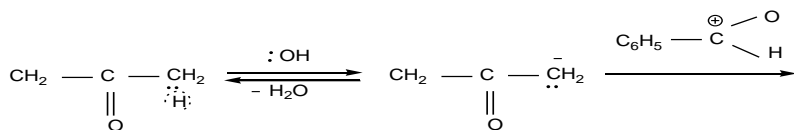


Karboanionyň ýeňil emele gelmegi X oruntutujynyň elektronoakseptor ukybyna we otrisatel elektronoakseptor zaryadynyň delokallaşmagy netijesinde karboanionyň durnuklaşmagyna baglydyr. X - orunbasarlaryň elektronoakseptorlyk ukybynyň peselýän tertibi:

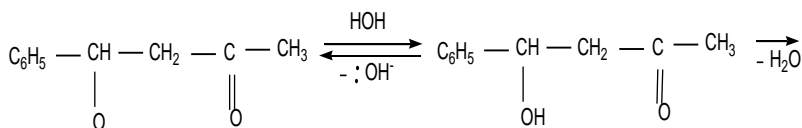


Alifatiki hataryň aldegitleri we ketonlary bilen aromatiki aldegitleriň kohdensasiýa reaksiýasy

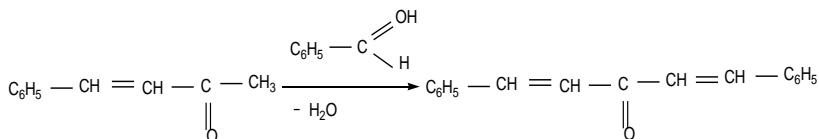
Aromatiki aldegitleriň alifatiki hataryň aldegitleri we ketonlary bilen kohdensasiýa reaksiýasy aşgaryň suwly ergininde aldol kondensasiýa boýunça geçýär. Bu reaksiýa Kláýzen-Şmidtň reaksiýasy diýilýär. Emma aldol önümini almak başartmaýar, olardan suw bölünip aýrylýar. Reaksiýanyň soňky önümi karbonil toparda α , β - ýagdaýda ikili baglanyşyk saklaýar. Bu reaksiýalarda aromatiki aldegitler karbonil komponenti bolup hyzmat edýär. Ýagdaýdaky ereketjeň wodorodyň atomny saklaýan alifatiki hataryň aldegitleri we ketonlary metilen komponenti bolup hyzmat edýär. Aseton bilen benzoaldegidň kohdensasiýa reaksiýasynyň mehanizimine seredeliň:



Metilen komponent

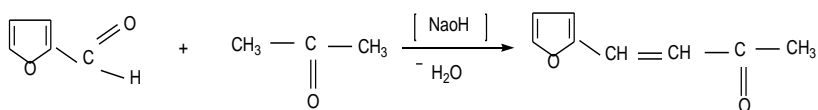


karbonil komponent



Aseton we metilen topar boýunça Klayzen-Şmidtň reaksiýasyna gatnaşyp benzo asetony emele getirýär. Eger-de iki metil topar boýunça gatnaşsa onda dibenzolaseton alynýar. Metilen komponenti bolup aromatik ketonlar hyzmat edip bilerler. Meselem benzolasetofenonyň sintezinde asetofenon metilen komponenti bolup hyzmat edýär. Aromatik aldegitleriň häsiýetini ýüze çykarýan furfuroly karbonil komponent hökmünde benzoý aldegidine derek almak bolar.

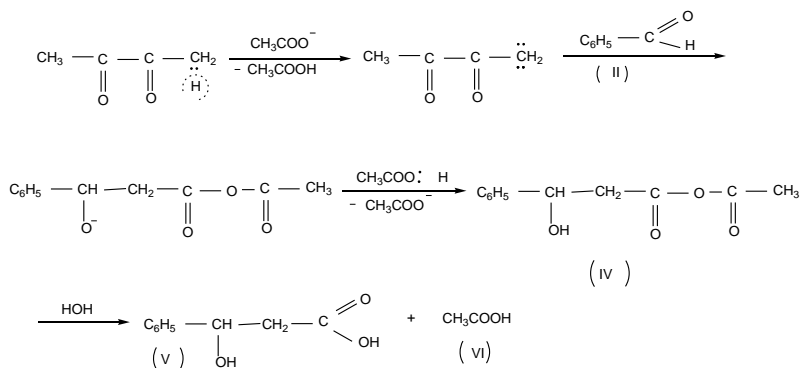
Aseton bilen furfurolyň kondensasiýa reaksiýasy örän ýeňil geçýär we reaksiýanyň tizligi benzoý aldegid bilen asetonyň kondensasiýa reaksiýasynyň tizliginden 3-4 esse ýokarydyr. Bu ýagdaý furfuroidaky karbonil toparyň elektrofilliginiň ýokarylygy bilen düşündirilýär.

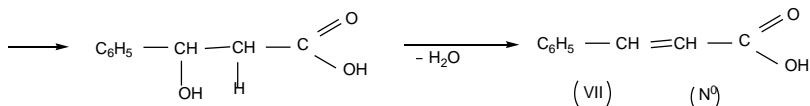


Aromatik aldegitleriň karbon kislotalarynyň anhidridleri bilen kondensasiýa aldol kondensasiýasy boýunça esasyň gatnaşmagynda amala aşyrylýar. Bu reaksiýa Perkiniň reaksiýasy diýilýär. Alynýan önüm durnukly däldir. Önümden suw bölünip aýrylyp predel däl birleşme emele gelýär. Hakykatda akril kislotasynyň orun tutma önümei alynýar. Meselem kariçniý kislota. Bu reaksiýada metilen komponenti bolup karbon kislotasynyň anhidridi, karbonil komponenti bolup aromatik aldegitler, ýagny kariçnos kislotanyň sintezinde benzoý aldegid, furil akril kislotanyň sintezinde furfurol, kumariniň sintezinde salisil hyzmat edýär.

Şu reaksiýalda katalizator bolup natriý asetaty, kaliý asetaty, K_2CO_3 , Na_2CO_3 hyzmat edýär. Tejribelikde anyklanýar, ýagny kaliý duzy ulanylsa natriý duzuna görä örän

çalt reaksiýa geçýär. Meselem koriçniý kislotaýň sintezinde natriý asetaty ulanylsa reraksiýa 8 sagat dowam edýär. Eger-de kaliý duzy ulanylsa 2 sagat dowam edýär. □□□ furil akril kislotaýnyň sintezinde natriý asetatynda 10 sagat, kaliý asetatynda bolsa 4 sagat reaksiýa dowam edýär. Perkiniň reaksiýasynyň mehanizimi öwrenilendir: esas häsiýetli katalizator metilen komponenti bolup duran uksus anhidridni işjeňleşdirýär (I). İşjeňleşen uksus anhidridi karbonil komponent bilen ýagny aromatik aldegid- benzoý aldegid (II) bilen özara täsirleşýär we alnan anion (III) protonirlenip garyşyk anhidrid (IV) alynýar. Gidroliz netijesinde aldol ýygnałmasy netijesiniň önümi we uksus kislotaýy alynýar (VI) . (V) Alynan önümde degidrotasiýa geçýär we koriçniý kislota (b- furil akril kislotaýy)emele gelyär (VII).



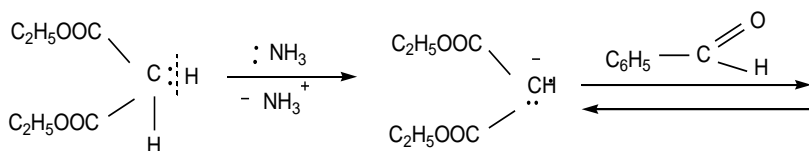
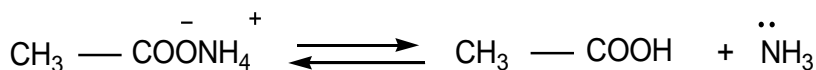


Aromatiki aldegidin benzol halkasyna elektronodonor orunbasarlary girizsen ongidrit bilen özara täsirleşmäniň tizligi peselýär, elektronoakseptor orunbasarlary girizsen aromatiki aldegidin işjeňligi ýokarlanýar.

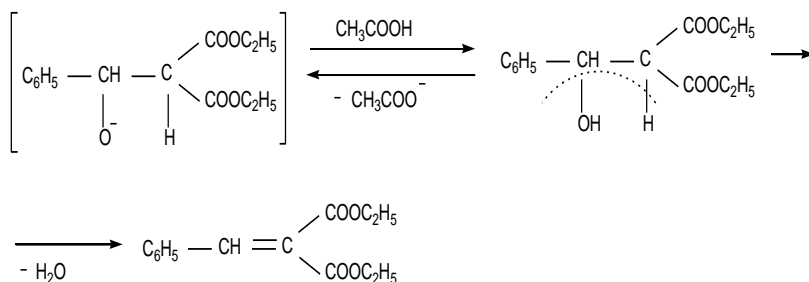
3)Dikarbon kislotalary we olaryň önümleri bilen aldegitleriň ýa-da ketonlaryň kondensasiýa reaksiýasy

Metilen toparyny saklaýan dikarbon kislotalary we olaryň önümleri bilen aldegidleriň ýa-da ketonlaryň kondensasiýa reaksiýalarynyň mehanizimi Perkiniň reaksiýasyna meňzeşdir. Katalizator hökmünde gowşak esas ulanylýar, şonuň üçin alifatik hataryň aldegidleri bilen hem geçirip bolýar. Metilen bölejigi iki sany elektronoakseptor topar bilen işjeňleşdirilen maddalar metilen komponenti bolup kondensasiýa reaksiýasynda hyzmat edip biler. Meselem malon efiri we onuň efiri; sianuksus kislota we onuň efiri; dinitri malon kislota we beýleki birleşmeler. Reaksiýa ýokary ukyply bolan metilen komponenti hökmünde siyanuksus kislota we onuň efiri

karbonil komponent hökmünde aldegitler bilen bir hatarda ketonlar hem ulanylyp biliner. Alynýan önümiň çykymlýlygy ýokary bolýar. Köplenç ýokary reaksiýa ukyply metilenkomponentleri diňe aldegitler bilen ýokary çykymlýlyk berýär. Reaksiýanyň soňky önümi doýdurylmadyk birleşmelerdir. Bu reaksiýasynyň mehanizimi:

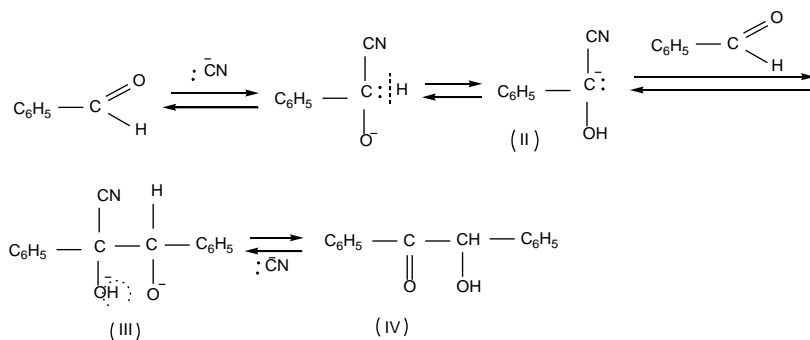


Malon efiri



Benzoin kondensasiýasy

Benzoin kondensasiýa reaksiýasy aromatik aldegidler üçin häsiýetli reaksiýadyr. Bu reaksiýada sionitler katalizator hökmünde gatnaşýarlar. Benzoin kondensasiýa reaksiýasynyň mehanizimine seredeliň. Reaksiýa aldegittäki karbonil toparyň uglerodyna sionid- ionynyň birleşmegi bilen başlanýar. Soňra (I)birleşmä proton geçýär we karboanion (II) emele gelýär. Karbanion aldegidiň molekulasyndaky karbonil uglerodyň üstüne hüjüm edýär. Emele gelen aniondan (III) sionid- ion bölünip aýrylýar, netijede benzoin emele gelýär. Reaksiýa gaýdymlydyr.

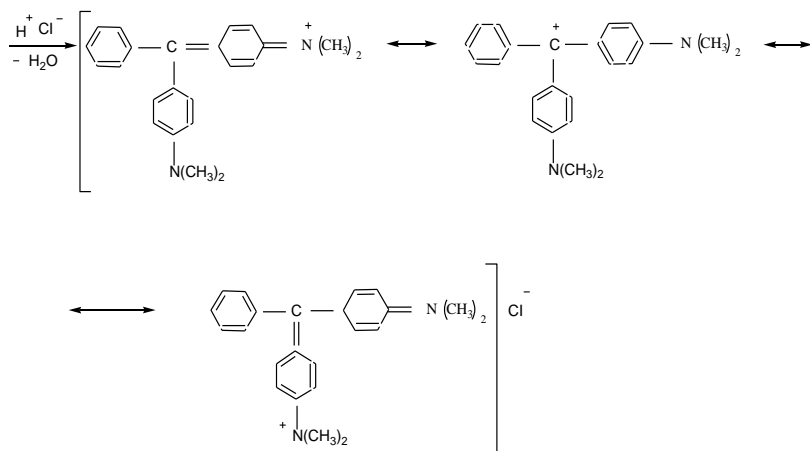
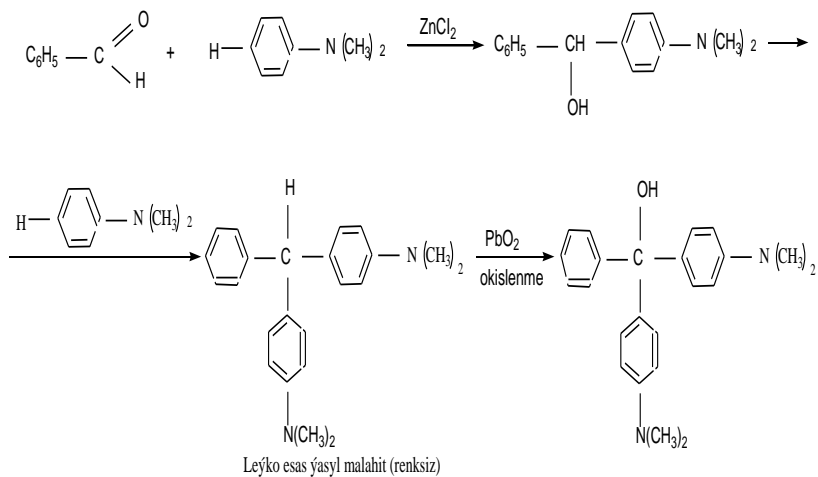


Aromatik aldegitleriň we aromatik kislatalarynyň angitridleriniň üçlenji aromatik aminler we fenollar bilen kondensasiýa reaksiýasy

Aromatik karbonil birleşmeleriň (aldegitleriň, ketonlaryň, angidritleriň) üçlenji aromatik aminler ýa-da ketonlar bilen kondensasiýa reaksiýasy trifenilmetan reňkleýji maddalary öndürmekde ulanylýar. Bureaksiýas katalizator hökmünde turşy katalizatorlar H_2SO_4 , Lýusyň kislatasy mesalam $ZnCl_2$ ulanylýar.

1) Trimetilmetanyň aminönümlerini almak

Trimetilmetanyň önümleri köplenç aromatik aldegidler bilen üçlenji aminleriň kondensasiýa reaksiýasy netijesinde alýarlar. Muňa mesal bolup reňkleýji ýaşyl malahitiň alnyşy durýar. Kondensasiýa şeýle geçýär:

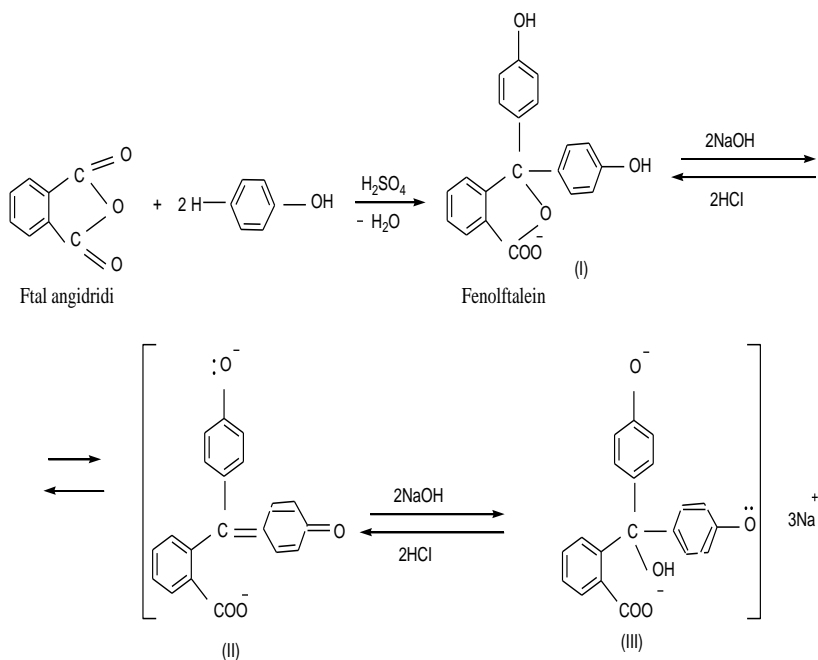


Renkleyji yaşyl malahitin ketonynyn predel strukturasy.

Trifenilmetanyň oksionümlerini almak. Ftaleinler

Aromatik hataryň angidritleri bilen fenollaryň kondensasiýasy fenolyň ýadrosy boýunça geçýär, katalizator

bolup H_2SO_4 ýa-da ZnCl_2 gatnaşýar. Şu usul bilen trifenilmetanyň önümleri alynýar. In esasy görnüşi ftaleinlerdir. Ftalein ftal angidridi bilen fenolyň kondensasiýa reaksiýasy netijesinde alynýar. Fluoressein bolsa rezorsin bilen ftal angidridi kondensirlenip alynýar. Fenolftaleýiniň sintezi şeýle geçýär:



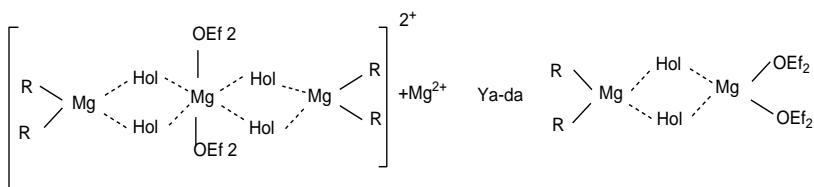
Aşgaryl täsirinde reňksiz fenolftalein reňkli gyzylmelewşe reňkli miona öwürülýär (II). Aşgaryl artykmaç

mukdary fenolftaleini reňksizlendirýär we karbinola (III), üç nitro önüme öwürülýär.

Turşy sredada aminoönümler trifenilmetanyň kationlary reňklenýär. Trifenilmetanyň oksionümleriniň kationlary aşgar sredada reňklenýär.

Bölüm 8. Magniorganiki birleşmeler

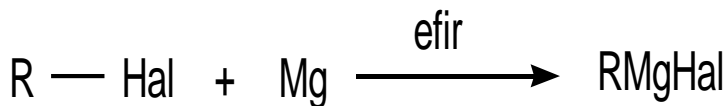
Häzirki wagtda magniý organiki birleşmeler organiki sintezde giňden ulanylýar. Magniýorganiki birleşmeler efir erginleriniň kömegi bilen şeýle güýçli assosirlenýärler, ýagny pes basyşda güçli gyzdrylsa-da bir-birinden aýrylmaýarlar. Efir ergininde magniýorganiki birleşmeleriň birnäçe deňagramlylyk görnüşde bolup bilýärler. Olary biri köpri görnüşdedir.



Emma himiki reaksiýalarda magniýorganiki birleşmeleri şeýle aňladylyar: RMg Hal .

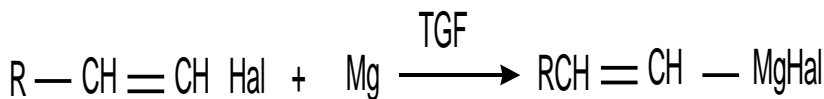
Magniyorganiki birleşmeleri şu aşakdaky topar reaktiwlere bölýärler: Grinýaryň reaktwi, Normanyň reaktwi we Ýosiçň reaktwi.

Grinýaryň reişjeňini apsolyt efirde bilen galogenalkanleriň ýa-da galogenarilleriň özara täsirleşmegi netijesinde alynýar.

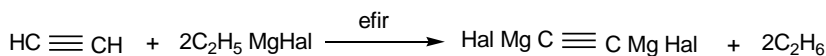


Bu ýerde Hal- Cl, Br, I

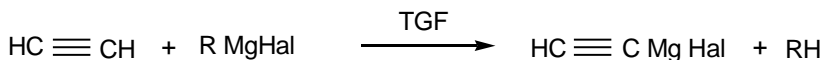
Normanyň reaktwi predel däl galogenönümlerinden alynýar.



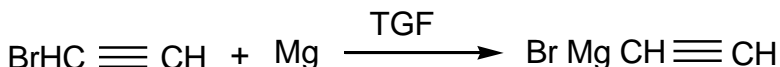
Ýosuçň reaktwi efir ergininde Grinýariň reaktwi bilen asetilen birleşmeleriň özara täsirleşmesi netijesinde alynýar.



Efire derek TGF ulanylsa asetilendäki bir atom wodorody çalşyp bolýar.



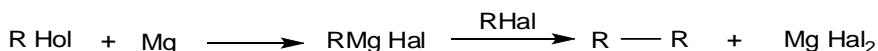
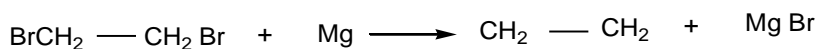
TGF ulanylmagy nilen Ýisiçiň reaktiwi magniniň a-bromasetilene täsir etmegi bilen alyp bolýar.



Magniyorganiki birleşmeler alnanda magnini garyndy görnüşinde ulanýarlar. Galogenariller bilen magniy özara täsirleşdirilende magnini işjeňleşdirmeli bolýar. Bu maksat üçin magnini gury kolba ýerleşdirýärler we onuň üstüne kristallik ýod goşýarlar hem-de kolbany gowy silkip, çäýkap, melewşe reňk emele gelýänçä gyzdymaly. Magniniň üstüne absolýut efir guýup, soňra ýod goşulanda kolbany gyzdyrmak gerek bolmaýar, diňe erginiň bulançak bolup bulanmagyna garaşmaly bolýar. Az reaksiya ukyply galogenönümler bilen magnini täsirleşdirmek üçin ugrukdyryjy usul ulanylýar. Ýagny Grinýaryň reaktiwini emele getirmeyän ýeňil reaksiya giren

galogenönümler bilen bir hatarda başlangyç galogenönümleri goşýarlar.

1,2 dibrometan magniý bilen özara täsirleşende gowy çykymly etilen alynýar.



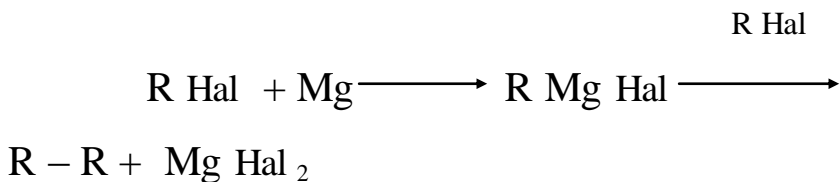
Efirin düzüminde 0, 2 g/l suw bolsa reaksiýanyň başlanmagyna päsgel berýär. Eger-de 0,5 g/l bolsa onda reaksiýa geçmeýär. Şonuň üçin efii CuCl_2 bilen işläp natriý metalynyň üstünde absolyutlaşdyrýarlar.

Bölüm 9. Organiki galogenidleri almak

Alkilmagniý galogenidleri almak üçin alifatik hloritler, bromidler, ýoditler ulanylýar.

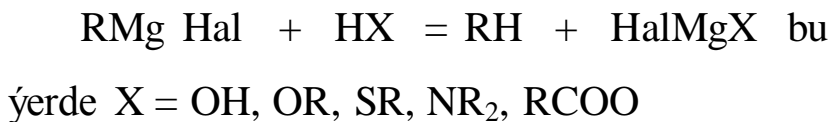
Arilmagniý galogenidleri almak üçin bromly ýa-da ýodly ariller ulanylýar. Hlorly arilde reaksiýa geçmeýär.

Magniyorganiki birleşmeler alnanda köplenç goşmaça reaksiýalar geçýär. Köp duş gelyänleri Wýursyň (kondensasiýa) reaksiýasydyr.

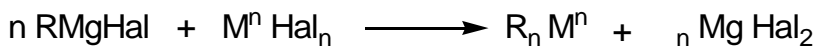


Bu hadysany ýatyrnak üçin galogenalkili reaksiýon garyndynyň üstüne haýallyk bilen kem-kemden goşýarlar we magniýni 5-6 esse köp alýarlar.

Magniyorganiki birleşmeler esas häsiýeti ýüze çykarýanlygy sebäpli hereketjeň wodorod atomyny saklaýan maddalar bilen özara täsirleşip bilýär. Meselem, suw. spirtler, merkaptanlar, aminler, kislotalar we beýleki birleşmeler.



Magniyorganiki birleşmeler elementorganiki birleşmeleri almakda ulanylýar.

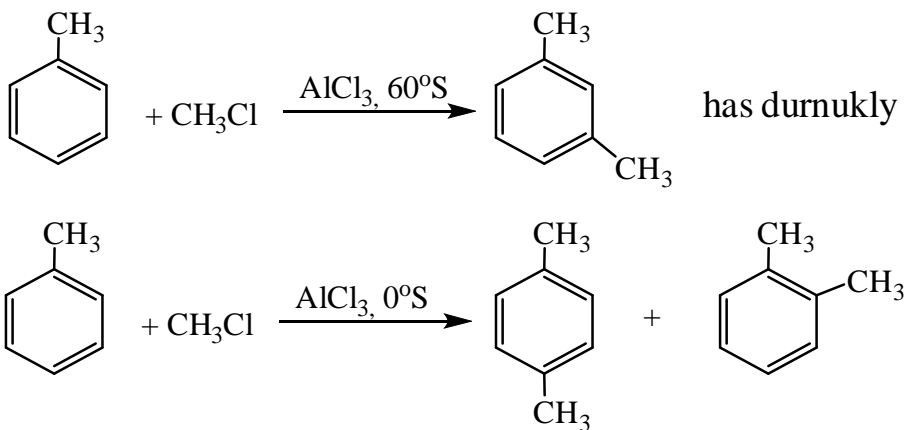


Алыншы.

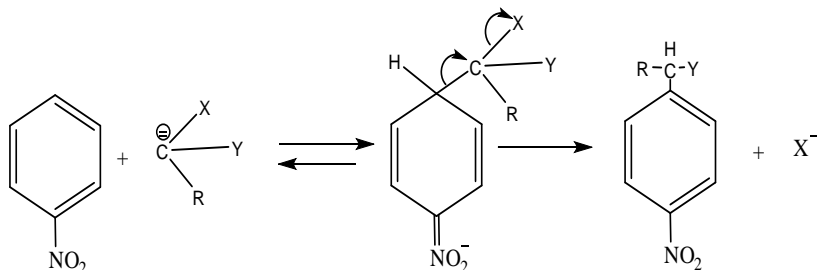
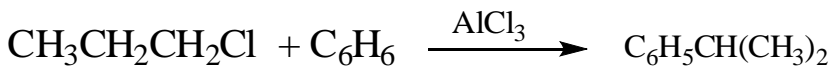


Egede magniýorganiki birleşmelere beýleki aldegitleri täsir etdirseň ikilenji spirtler alnýar.

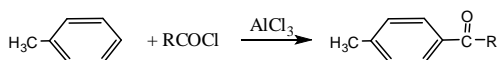
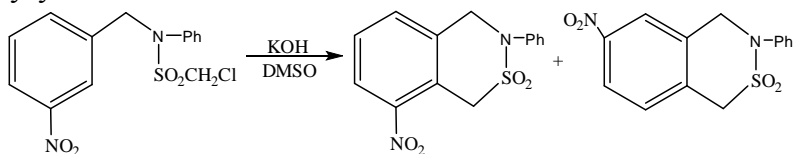
Bölüm 10. Konstruktiv reaksiýalar



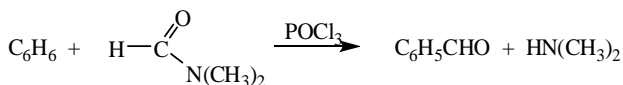
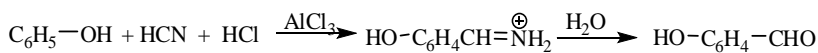
1-hlorpropana benzol təsir edende izopropilbenzol emele gelyär.



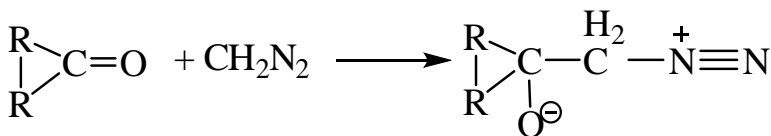
Bu hadysa wikarior orun-tutma diylär.



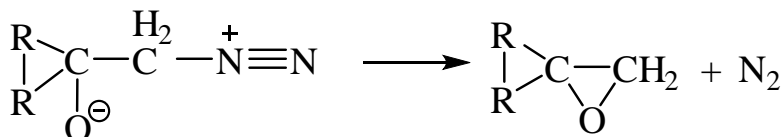
Gatterman boyunça aromatikı birlşmeleri formilirlemek



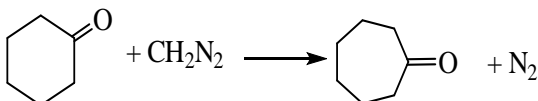
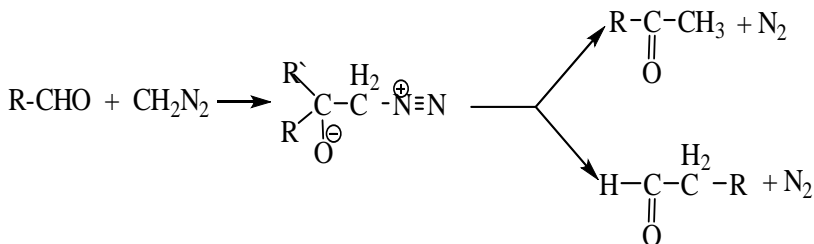
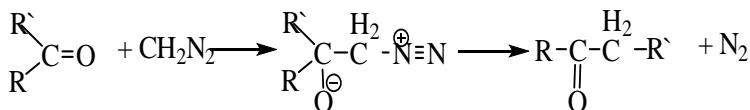
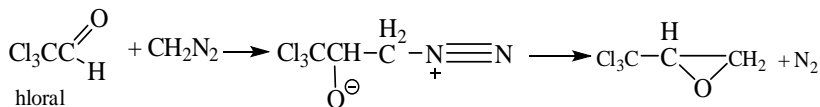
Aldegidleriň karbonil toparyna diazometan birlşip biler.



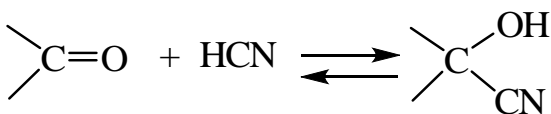
Emele gelen bipolar ion (diazoniý-betain) ýeterlik durnukly, azodyň bölünip çykmagy bilen dürli durnukly önümler emele gelyär.



1,1,1-trihlorpropilen-2,3-oksidi

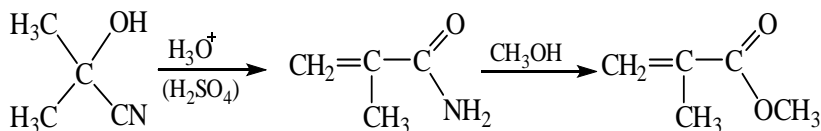


Karbonil birleşmeler sinil kislotasy bilen aşakdaky ýaly reaksiýa girýär.

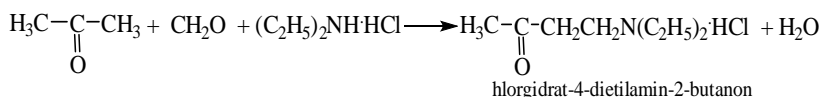


HCN aldegidler bilen ýeňil reaksiýa girýär.

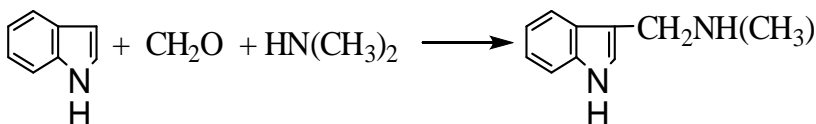
Siangidridler α -oksikislotalary almakda peýdalanylýar. Nitril toparý turşy sredada ýuwýarlar. Asetonsiangidridinden senagatda polimetilmetakrilat alýarlar.



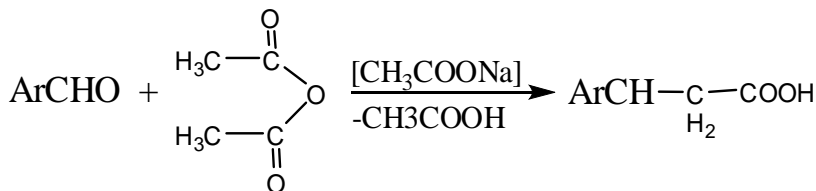
Ketonlaryň formaldegid we aminler bilen kondensasiýasy aminometilirlenen önümiň emele gelmegine getirýär, Mannihñ reaksiýasy diýilýär.

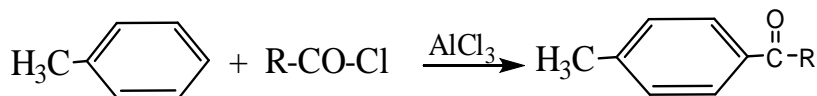
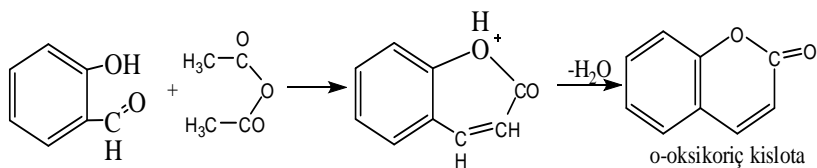


Aromatiki birleşmeleri aminoalkilirmek bolar. Meselem, fenol, tiofen, pirrol, indol

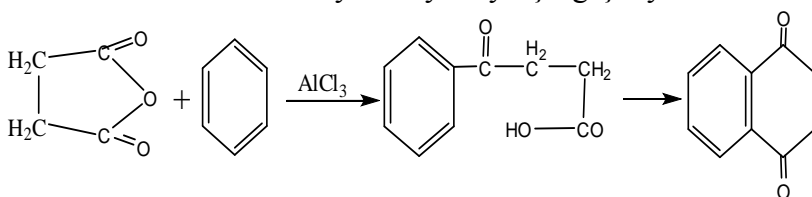


Perkiniñ sintezinde aldegidler karbon kislotalarynyň angidridleri bilen täsirleşýär. Angidridlerdäki metilen topar otnositel ýokary däl işjeňlige eýe we reaksiýa ýokary temperaturada geçýär, uzak wagty we esas katalizator gerek bolýar. Aromatiki aldegidler bilen reaksiýa oňat geçýär, koriç kislotsy emele gelýär.

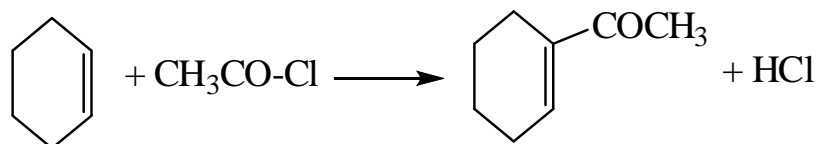




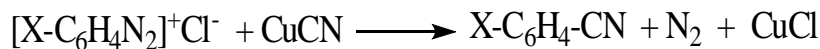
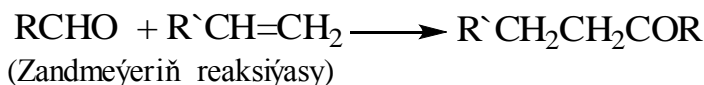
Asilirlemek Fridel- Kraftsyň usuly boýunça geçirilýär.



Aromatiki uglewodorodlary asilirlemek



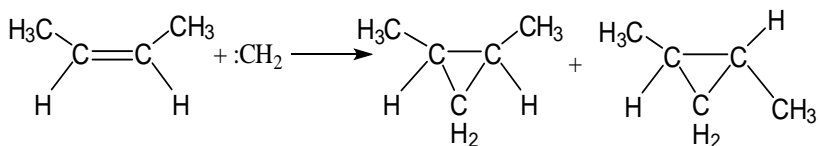
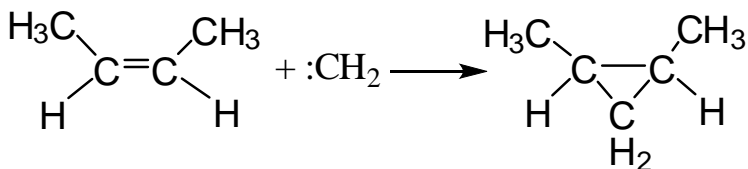
Aldegidleriň olefinler bilen kondensasiýasy perekisleriň gatnaşmagynda geçirilýär, netijede keton emele gelýär;



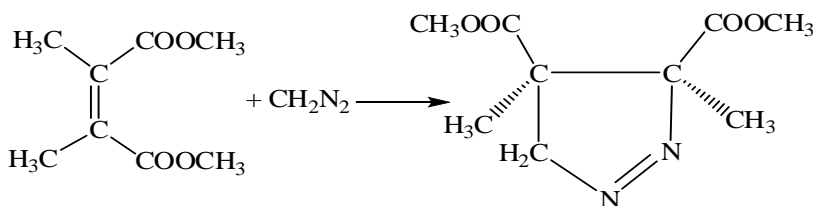
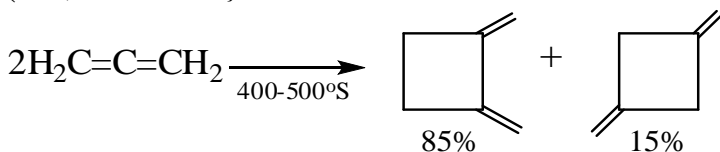
Bu usul boýunça aromatiki kislotalar we olaryň önümleri alynýar.

3. Bu reaksiýalar beýleki konstruktiv reaksiýalaryň arasynda möhüm orny eýeleýär, täze baglanyşyklaryň emele gelmegine getirýär we olaryň önümleri siklik birleşmeler hasaplanýar.

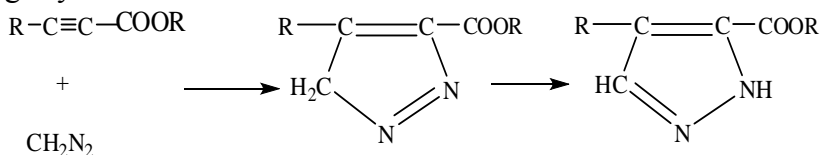
(2+1) – siklik birleşme



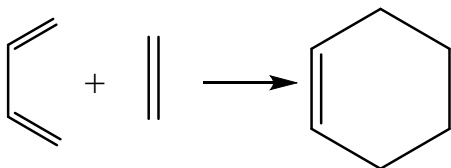
(2+2)- siklik birleşme



Alkinlerin önümleri diazometany birleştirip pirazollary emele getirir.



Dils-Alderin reaksiyası



Mazmuny

Giriş. Organiki sintez ders we ylym hökmünde	-7
Bölüm 1. Doýan uglerod atomyndaky nukleofil çalyşma reaksiýasy	-12
Bölüm 2. Aromatiki hatarda orun-tutma reaksiýalar	-44
Bölüm 3. Okislenme-gaýtarylma reaksiýalar	-58
Bölüm 4. Diazo we azobirleşmeler	-71
Bölüm 5. Radikal çalyşma we birleşme reaksiýalary	-79
Bölüm 6. Orkaniki reaksiýalarda kataliz	-85
Bölüm 7. Karbonilli birleşmelerde kondensasiýa reaksiýalary	-90
Bölüm 8. Magniorganiki birleşmeler	-108
Bölüm 9. Organiki galogenidleri almak	-111
Bölüm 10. Konstruktiw reaksiýalar	-113