

**O'ZBEKISTON RESPUBLIKASI SOG'LIQNI SAQLASH
VAZIRLIGI**

REFERAT

**BIR GETEROATOMLI OLTİ A'ZOLI GETEROSIKLIK
BIRIKMALAR**

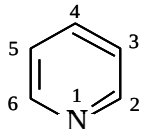
Bajardi: Farmatsiya fakulteti
2 kurs 9/1 guruh talabasi
Mirxakimov Nodir

Tekshirdi: N.Chinibekova

Toshkent-2015

BIR GETEROATOMLI OLTI A'ZOLI GETEROSIKLIK BIRIKMALAR

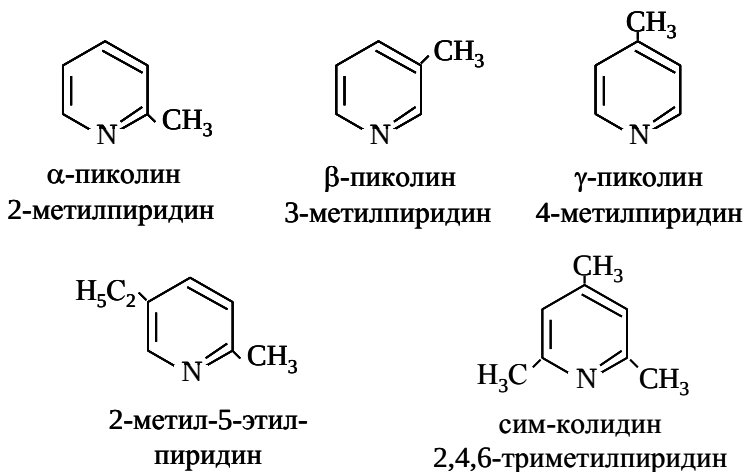
1.Piridin. Benzol halqasidagi bitta CH-guruhni azot atomiga almashinishidan piridin hosil bo'ladi.



2,6-holatlarda α -holat deb, 3,5-holatlarda β -holat deb, 4-holat γ -holat deb ataladi.

Piridinni bir almashgan hosilalarining 3-ta izomeri; ikki almashgan hosilalarining 6 ta izomeri mavjud.

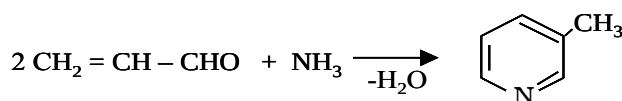
Monometilpiridinlarni pikolinlar, dimetilpiridinlarni lutidinlar va uch metilpiridinlarni esa kollidinlar deb ham ataladi.



Olinish usullari. Piridin birinchi marta 1851 yilda suyak moyidan, 1834 yilda toshko'mir qatroni tarkibidan ajratib olingan. 1950 yilgacha toshko'mir qatroni piridin va uning gamologlarini oladigan yagona manba bo'lib kelgan. Toshko'mir qatroni tarkibida piridin va uning gomologlarining 70 dan ortiq turlari bo'lib, ularning umumiy miqdori 0,1% ni tashkil etadi. Bu miqdor piridin va uning gomologlari sanoatning ularga bo'lgan ehtiyojini qondira olmaydi.

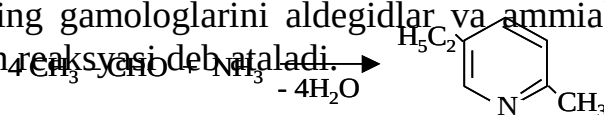
3-metilpiridin asosida sil kasalligaga qarshi qator dori-darmonlar olinib boshlangandan so'ng, piridin va uning gamologlarini sintetik usulda olish bo'yicha butun dunyo olimlari ishlay boshladilar.

1. A. Bayer suyakdagi yog'lar pirolizga uchraganda akrolein va ammiak hosil bo'ladi va ularning o'zaro ta'sirlanishi natijasida 3-metilpiridin hosil bo'ladi deb taxmin qiladi. Bayer akroleinni ammiak bilan o'zaro ta'sir ettirish orqali 3-metilpiridin hosil bo'ladi.

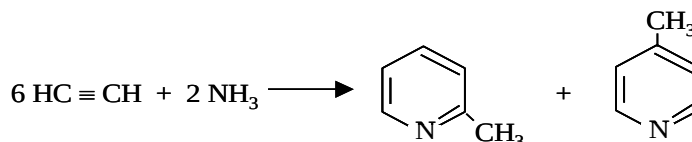


2. Piridin asoslari to'yingan aldegidlar va ammiak ham hosil bo'ladi. Sirka aldegidiga 250°C da ammoniy atsetat ishtirokida ammiak bilan ta'sir etish natijasida 69% unum bilan 2-metil-5-etilpiridin hosil bo'ladi.

Piridin va uning gomologlarini to'yingan aldegidlar va ammiak asosida olish borasida rus olimi A.E.Chichibabin qimmatli tadqiqotlar olib borgan. Shuning uchun piridin va uning gamologlarini aldegidlar va ammiakdan olish reaksiyasi Bayer – Chichibabin reaksiyasi deb ataladi.

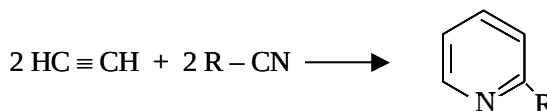


3. Atsetilen bilan ammiak aralashmasi 300-400°C haroratda katalizator ustidan o'tkazilganda asosan 2- va 4-metilpiridindan tashkil topgan aralashma hosil bo'ladi.



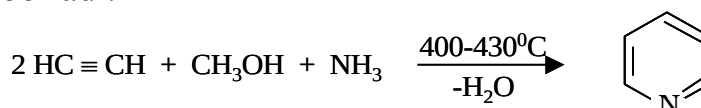
Bu reaksiya kimyo texnologiya institutining olimlari (D. Yusupov, A.B. Qo'chqorov va boshqalar) tomonidan batafsil o'rganilgan va qator samarali katalizatorlar taklif etilgan.

4. Keyingi yillarda piridin va uning gomologlarini atsetilenga nitrillarni bosim ostida, kompleks katalizatorlar ishtirokida ta'sir ettirish orqali olish usuli yaratildi:

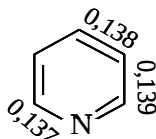


Reaksiya 2-25 atmosfera bosim ostida kobalt siklopentadiyenli katalizator ishtirokida olib boriladi. Bunda asosiy mahsulot unumi ayrim hollarda 80-90% ni tashkil etadi.

Yuqoridagi usullar ichida piridin va uning gomologlarini atsetilen va ammiakdan olish eng istiqbolli usullardan hisoblanadi. Bu usulning afzalligi shundaki, bunda dastlabki modda sifatida atsetilen va ammiak ishlatilsa 2- va 4-metilpiridinlar, atsetilen, ammiak va metil spirti ishlatilsa piridin va 3-metilpiridin aralashmasi hosil bo'ladi:



Fizik xususiyatlari. Piridin va uning yaqin gomologlari rangsiz suyuqliklar bo'lib, suvda eriydi, yoqimsiz hidga ega. Piridin molekulasining benzolga o'xshashligi ularning elektron difraksiyasini o'lchash bilan isbotlanadi. Piridin halqasi deyarli to'g'ri olti burchakni tashkil etadi, undagi bog'larning uzunligi benzoldagi C=C orasidagi bog'larning uzunligi bilan deyarli bir xildir.



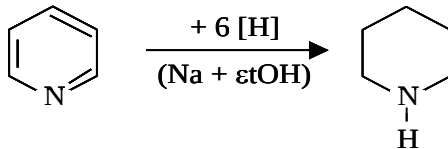
Benzol va piridinning ultrabinafsha spektrlari ham bir-biriga juda yaqin.

Benzol 179 nm (intensiv), 200 nm (o'rtacha) va 255 nm (kuchsiz), piridin esa 170 nm (intensiv), 200 nm va 250 nm (o'rtacha va kuchsiz) ultrabinafsha nurlarni yutish chiziqlariga ega.

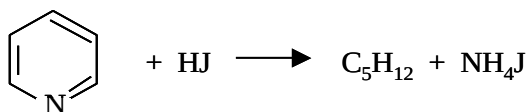
Kimyoviy xususiyatlari. Piridin biriktirib olish, almashinish kabi reaksiyalarga kirisha oladi. U uchlamchi aminlarning xossalarini takrorlaydi. Bundan tashqari, u halqa ochilishi bilan boruvchi reaksiyalarga kirisha oladi.

I. Birikish reaksiyalari

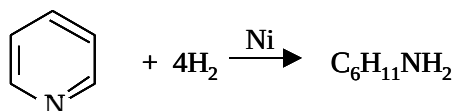
1. Benzoldan farq qilib, piridin natriyning spirtidagi eritmasi bilan qaytarilib, piperidinni hosil qiladi:



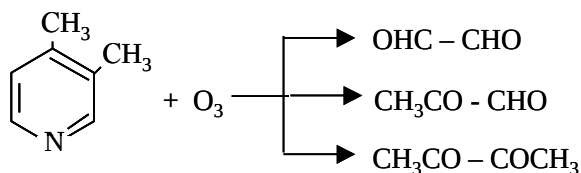
Benzol vodorod yodid bilan 280°C da metilsiklopentanni hosil qiladi. Bu sharoitda piridin n-pentan va ammoniy yodidni hosil qiladi:



Benzol kattalik gidridlash (180°C) natijasida siklogeksanni, piridin esa amilaminni hosil qiladi. Piridin to'liq qaytarilganda halqa ochiladi.



2. Piridin benzolga qaraganda ozonolizga qiyin uchraydi. 3,4-dimetilpiridin ozonolizga uchratilganda glioksal, metilglioksal va diatsetilni hosil qiladi:



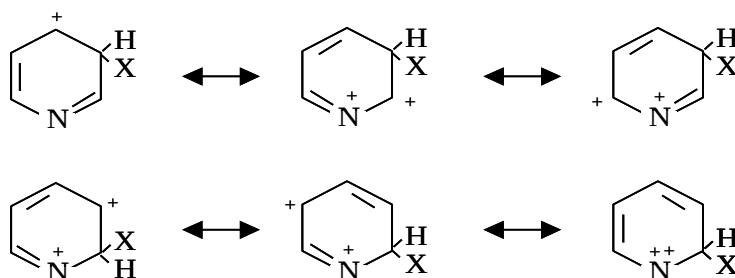
II. Almashinish reaksiyalari

Piridin halqasi uchun elektrofil, nukleofil va radikal almashinish reaksiyalari xosdir.

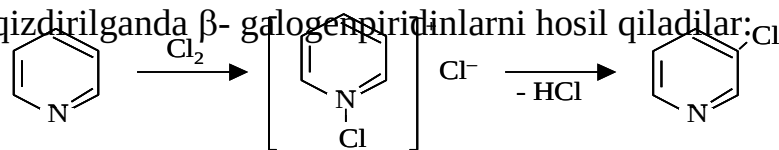
A. Elektrofil almashinish reaksiyalari

Piridin elektrofil almashinish reaksiyalariga qiyinchilik bilan kirishadi.

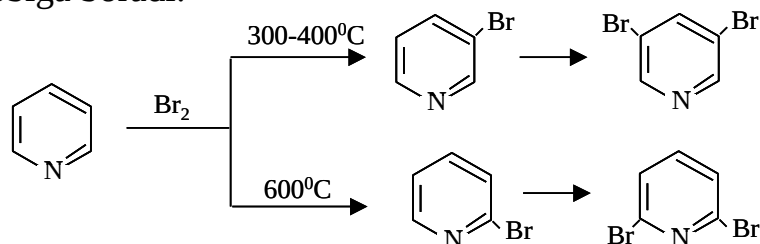
Azot atomi halqadagi elektron zichligini kamaytiradi, chunki u uglerodga nisbatan elektromanfiydir. Buning uchun elektrofil agentlar birinchi navbatda azot atomiga ataka qiladilar, buning natijasida azot atomida elektromusbat markaz hosil bo'ladi. Buning uchun β -holatda δ -kompleksni hosil bo'lish ehtimolligi katta, chunki buning natijasida azot atomida ikkinchi elektronmusbat markaz vujudga kelib, molekula rezonans jihatdan barqarorlanadi.



1. Galogenlar past haroratda piridinga N-galogenida hosil qilib birikadilar N-galogenidlar qizdirilganda β -galogenpiridinlarni hosil qiladilar:

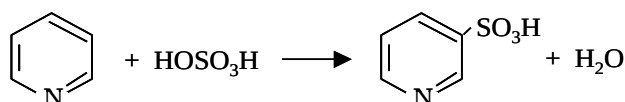


300-400°C haroratda katalizatorsiz almashinish 3- va 5-holatlardagi vodorodlar hisobiga boradi. 500°C da esa almashinish 2- va 6-holatlardagi vodorodlar hisobiga boradi:

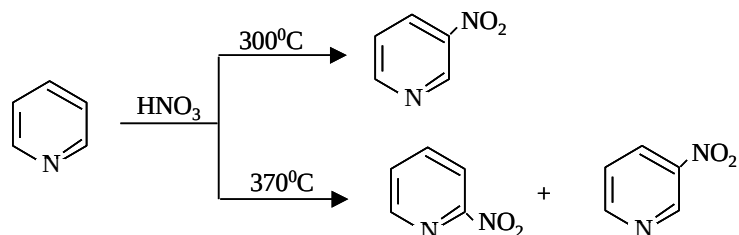


2. Piridin tutovchi sulfat kislota bilan 24 soat davomida 220-230°C da simob sulfat ishtirokida qizdirilganda piridin sulfokislota hosil qiladi.

Piridinni katalizatorsiz 300°C da sulfolanganda juda oz miqdorda piridin-3-sulfokislota hosil bo'ladi.



3. Piridinni nitrolash ham qiyinchilik bilan boradi. Kaliy nitritning azot kislota bilan aralashmasi 100% li sulfat kislota ishtirokida 300°C da temir katalizatorligida piridinga ta'sir etilganda 22% unum bilan 3-nitropiridin hosil bo'ladi. 370°C da 2-nitropiridin ham hosil bo'ladi:

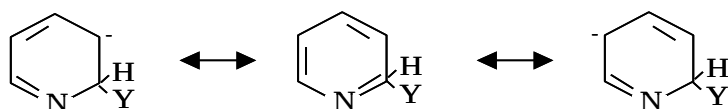


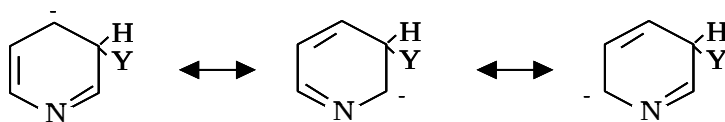
Past haroratlarda nitrolash bormaydi. 2- va 4-nitropiridinlarni olish uchun 2- va 4-aminopiridinlar vodorod peroksid bilan oksidlanadi. Bunda nitropiridinlarning hosil bo'lish unumi 75% ni tashkil etadi.

4. Piridinni Fridel-Krafts reaksiyasi yordamida alkillab bo'lmaydi.

B. Nukleofil almashinish reaksiyalari

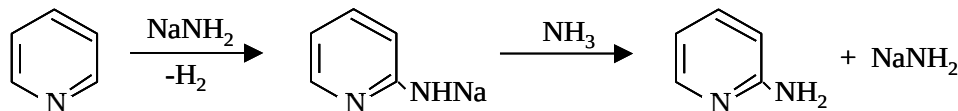
Piridin halqasida nukleofil almashinish reaksiyalari oson boradi. Benzoldan farq qilib, piridin nukleofil almashinish reaksiyalariga oson kirishadi, bunda nukleofil agentlar asosan 2-va 4-holatlarga hujum qiladilar. Bu holatlarda π -kompleks oson hosil bo'ladi va uning rezonans barqarorlashuvi elektromanfiy azot atomidagi manfiy zaryadning hosil bo'lishiga bog'liq bo'lmaydi ya'ni



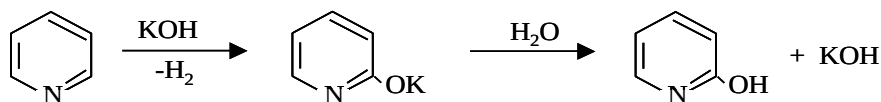


1. Piridin natyvi amidi bilan qo'shib qizdirilganda 2-aminopiridin hosil bo'ladi (A.E. Chichibabin reaksiyasi).

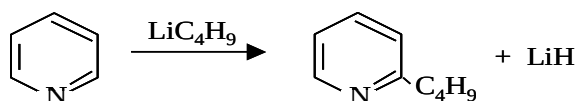
Reaksiya suyuq ammiak ishtirokida oson boradi. Reaksiya mexanizmini quyidagi tasavvur qilish mumkin:



2. Piridin bug'larini quruq o'yuvchi kaliyga 250-300°C haroratda ta'sir ettirilganda 2-oksipiridin hosil bo'ladi (A.E.Chichibabin).

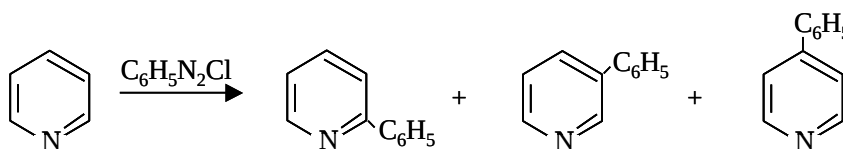


3. Piridinga butillitiy bilan ta'sir etilganda 2-butilpiridin hosil bo'ladi:



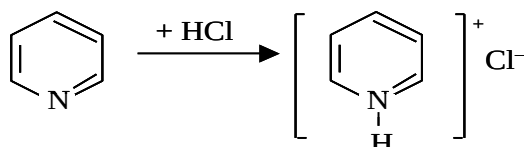
Bunda oraliq faol zarracha bo'lib karbanion xizmat qiladi.

V. Radikal almashinish reaksiyalari. Piridinga 20-70°C da diazoniyl tuzining suvdagi eritmasi bilan ta'sir etilganda 2-, 3- va 4-fenilpiridinlar hosil bo'ladi:



III. Piridinning uchlamchi amin sifatidagi reaksiyalari. 1. Piridin va uning gomologlari kuchsiz asoslik xossasini namayon qiladilar. Piridinning asoslik doimiyligi $K_{asos} = 1,7 \cdot 10^{-3}$ ga teng (anilinniki $4,0 \cdot 10^{-10}$ ga ; piperidinniki esa $1,33 \cdot 10^{-3}$ ga teng).

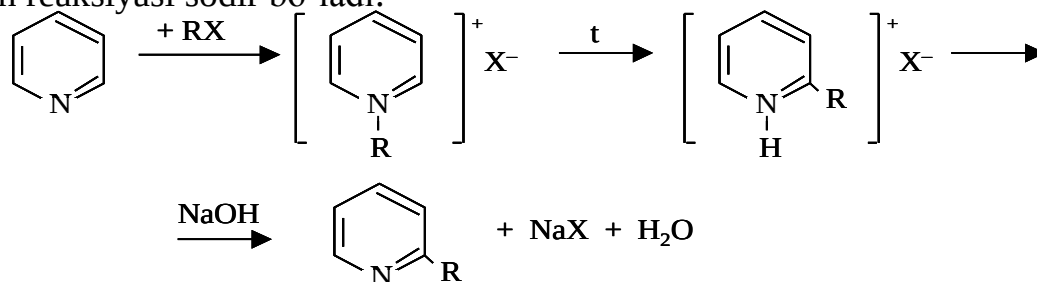
Ular xlorid, propil, sulfat kislotalar bilan tuz hosil qiladilar:



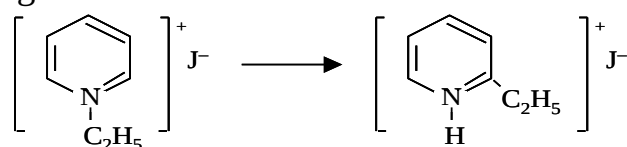
Piridin va uning gomologlari pikrin kislota bilan aniq suyuqlanish nuqtasiga ega bo'lgan tuz – pikratlarni hosil qiladilar. Pikrin kislota yordamida piridinlarning tuzilishi aniqlaniladi.

Piridin va uning gomologlarini aniqlashda ularning platina, simob, oltinning xloridlari bilan hosil qiladigan qo'sh tuzlaridan ham foydalaniladi.

2. Piridin va uning gomologlari galoid alkillar bilan tuz hosil qila oladilar. Hosil bo'lgan tuz qizdirilganda alkil guruhi α -holatdagi vodorod bilan almashinib, alkillash reaksiyasi sodir bo'ladi:

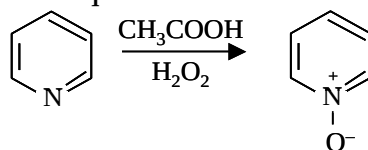


Piridinning galoid alkilatlarini qizdirilganda radikal α - yoki γ - holatdagi vodorodlar bilan almashinadi. Masalan, etilpiridiniy yodid qizdirilganda etil guruhi α -etilpiridiniy yodidga izomerlanadi:

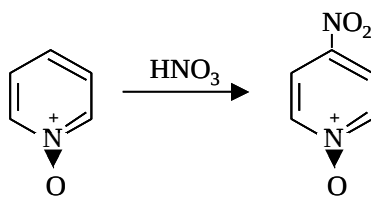


Bu reaksiya yordamida piridinni ayrim gomologlarini olish mumkin.

3. Piridinga vodorod peroksidning sirka kislotadagi aralashmasi bilan ta'sir etilganda piridin N-oksidi hosil qiladi:

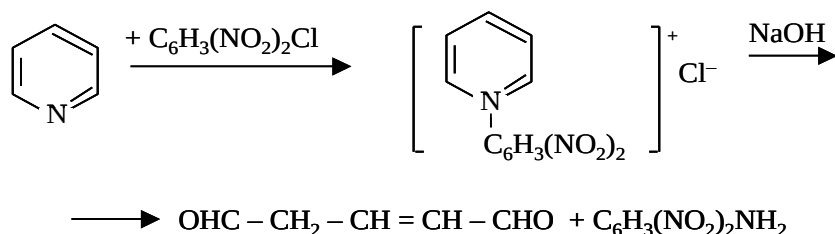


Piridin N-oksidi elektrofili almashinish reaksiyalariga piridinga nisbatan oson kirishadi. Unga kaliy nitratning tutovchi sulfat kislotadagi aralashmasi bilan 100°C da ta'sir etilganda 90% unum bilan 4-nitropiridin N-oksidi hosil bo'ladi:



4. Piridin sulfat angidridi bilan $\text{C}_6\text{H}_5\text{HSO}_3$ tarkibli kompleks hosil qiladi. Bu kompleks furan, pirrol va boshqalarni sulfolashda ishlatiladi.

II. Piridin halqasining ochilishi. Piridin halqasi benzolga qaraganda oson ochiladi. Yuqorida ko'rib o'tkanimizdek uni katalitik qaytarish yoki unga vodorod yodid bilan ta'sir etilganda piridin halqasi oson ochiladi. Piridinni 2,4-dinitroklorbenzol bilan qo'shib qizdirilganda 2,4-dinitrofenilpiridin hosil bo'ladi. U ishqor ishtirokida glyutakon aldegi va 2,4-dinitroanilinga parchalanadi:



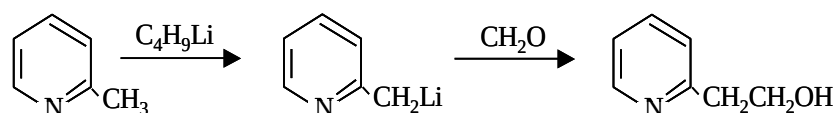
Alohida vakillari va ularning ishlatilishi.

Piridin – 42⁰C da suyuqlanadigan 115,3⁰Cda qaynaydigan zichligi 0,9772 g/sm³ bo'lgan kuchli yoqimsiz hidga ega bo'lgan suyuqlik. Suv bilan zichligi 1,00347 ga teng bo'lgan aralashma hosil qiladi. U 3 molekula suv bilan 92-93⁰C qaynaydigan azeotrop aralashma hosil qiladi.

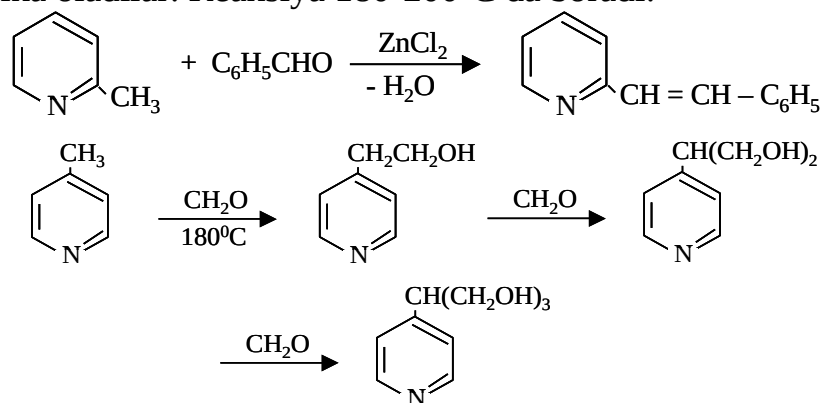
Piridin erituvchi sifatida ishlatiladi, u kimyo sanoatining qimmatli xom ashyosi hisoblanadi.

Piridin va uning metil gamologlari asosan toshko'mir qatroni tarkibidan ajratib olinadi.

1. 2-metilpiridinidagi metil guruhining vodorodlari butillitiy ta'sirida litiy atomi bilan almashina oladi. Hosil bo'lgan pikolin litiy formaldegid yoki benzoaldegid bilan reaksiyaga kirishib tegishli karbinollarni hosil qiladi:

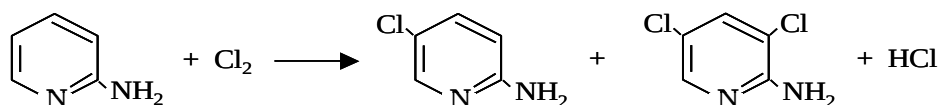


2. 2- va 4-metilpiridinlar chumoli aldegid yoki benzoaldegid bilan rux xloridi ishtirokida birika oladilar. Reaksiya 180-200⁰C da boradi:

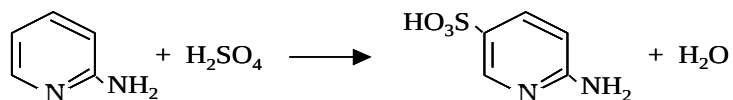


3. 2-metil-5-etilpiridin katalizatorlar ishtirokida degidrogen-langanda 2-metil-5-vinilpiridin (MVP)ni hosil qiladi. Bu birikma sintetik kauchuk va plastmassalar olishda qimmatli xom ashyo hisoblanadi. Piridin hosilalari orasida aminopiridinlar muhim ahamiyatga ega.

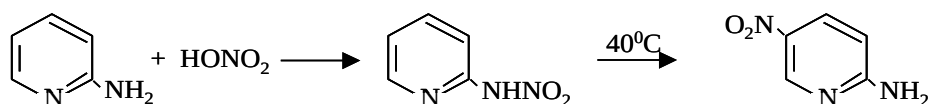
2-aminopiridin xlorlash va bromlash reaksiyalariga oson kirisha oladilar. Bunda 5-galogen va 3,5-digalogenamminopiridinlar aralashmasi hosil bo'ladi:



Undan tashqari, 2-aminopiridin past haroratda reaksiyaga kirishadi. Unga 145⁰C da sulfat kislota bilan ta'sir etilganda 70-80% unum bilan 2-amino-5-piridin sulfokislota hosil bo'ladi:



2-aminopiridining nitrolovchi aralashma bilan 40⁰C da ta'sir etilganda dastlab nitroamin hosil bo'ladi. Hosil bo'lgan nitroamin 5-nitro-2-aminopiridining oson izomerlanadi:



Adabiyotlar

1. Abdusamatov A. «Органик киме». Тошкент, 2005.
2. Primuhamedov I.M. «Organik kimyo». Toshkent, «Fan» nashriyoti, 2006.
3. Chernyukh V.P., Shemchuk L.A. "Organic Chemistry". Kharkiv, "Original", 2011.
4. <http://www.gglit.uz>
5. <http://www.orgchem.professorjournal.ru>