

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

TOSHKENT FARMATSEVTIKA INSTITUTI

Toksikologik, organik va biologik kimyo kafedrasи

ORGANIK KIMYO FANIDAN

REFERAT

**OLTI A'ZOLI
GETEROSIKLIK
BIRIKMALAR**

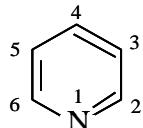
**Bajardi: Farmatsiya fakulteti
2 kurs 1/1 guruh talabasi
Abdunazarov Ya.**

Tekshirdi: o'q. M.Tulyasheva

Toshkent-2014

OLTI A'ZOLI GETEROSIKLIK BIRIKMALAR

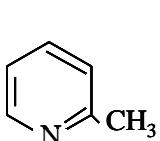
1.Piridin. Benzol halqasidagi bitta CH-guruhni azot atomiga almashinishidan piridin hosil bo'ladi.



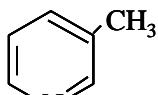
2,6-holatlarda α -holat deb, 3,5-holatlarda β -holat deb, 4-holat γ -holat deb ataladi.

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

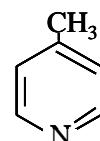
Monometilpiridinlarni pikolinlar, dimetilpiridinlarni lutidinlar va uch metilpiridinlarni esa kollidinlar deb ham ataladi.



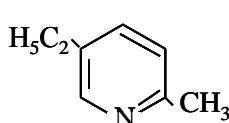
α -пиколин
2-метилпиридин



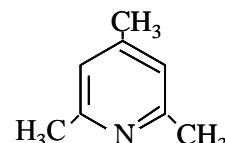
β -пиколин
3-метилпиридин



γ -пиколин
4-метилпиридин



2-метил-5-этил-
пиридин

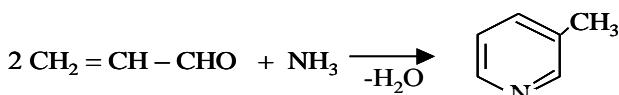


сим-кодидин
2,4,6-триметилпиридин

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'lган ehtiyojini qondira olmaydi.

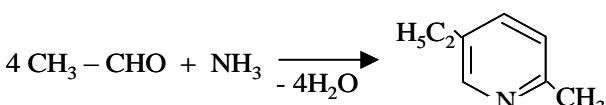
3-metilpiridin asosida sil kasalligaga qarshi qator dori-darmonlar olina boshlangandan so'ng, piridin va uning gamologlarini sintetik usulda olish bo'yicha butun dunyo olimlari ishlay boshladilar.

1. A. Bayer suyakdagagi 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 etirish orqali 3-metilpiridin hosil bo'ladi.



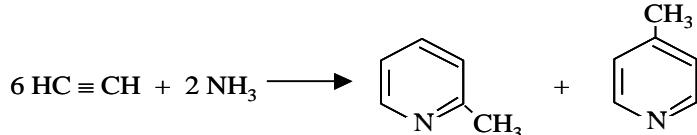
2. Piridin asoslari to'yigan aldegidlar va ammiak ham hosil bo'ladi. Sirka aldegidiga 250°C da ammoniy atsetat ishtirokida ammiak bilan ta'sir etish natijasida 69% unum bilan 2-metil-5-etilpiridin hosil bo'ladi.

Piridin va uning gomologlarini to'yigan aldegidlar va ammiak asosida olish borasida rus olimi A.E.Chichibabin qimmatli tadqiqotlar olib borgan. Shuning



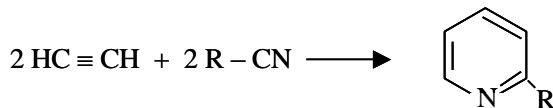
uchun piridin va uning gamologlarini aldegidlar va ammiakdan olish reaksiyasi Bayer – Chichibabain reaksiyasi deb ataladi.

3. Atsetilen bilan ammiak aralashmasi $300\text{-}400^{\circ}\text{C}$ haroratda katalizator ustidan o'tkazilganda asosan 2- va 4-metilpiridindan tashkil topgan aralashma hosil bo'ladi.



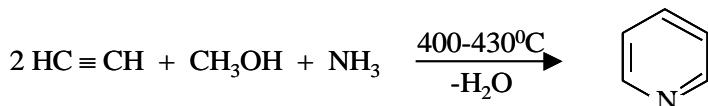
Bu reaksiya kimyo texnologiya institutining olimlari (D. Yusupov, A.B. Qo'chqorov va boshqalar) tomonidan batafsil o'rganilgan va qator samarali katalizatorlar taklif etilgan.

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

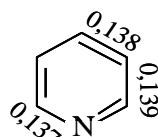


Reaksiya 2-25 atmosfera bosim ostida kobalt siklopentadiyenli katalizator ishtirokida olib boriladi. Bunda asosiy mahsulot unumi ayrim hollarda 80-90% ni tashkil etadi.

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



Fizik xususiyatlari. Piridin va uning yaqin gamoglari rangsiz suyuqliklar bo'lib, suvda eriydi, yoqimsiz hidga ega. Piridin molekulasingen 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.



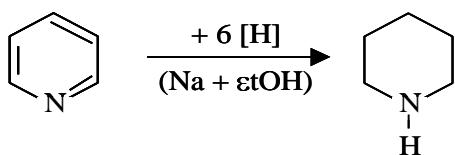
Benzol va piridinining ultrabinafsha spektrlari ham bir-biriga juda yaqin.

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.

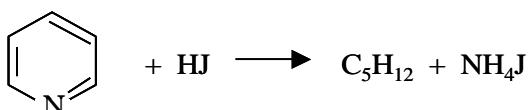
Kimyoviy xususiyatlari. Piridin biriktirib olish, almashinish kabi reaksiyalarga kirisha oladi. U uchlamchi aminlarning xossalalarini takrorlaydi. Bundan tashqari, u halqa ochilishi bilan boruvchi reaksiyalarga kirisha oladi.

I. Birikish reaksiyalari

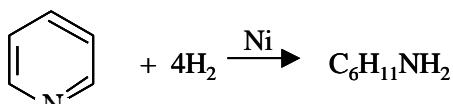
1. Benzoldan farq qilib, piridin natriyning spirtdagi eritmasi bilan qaytarilib, piperidinni hosil qiladi:



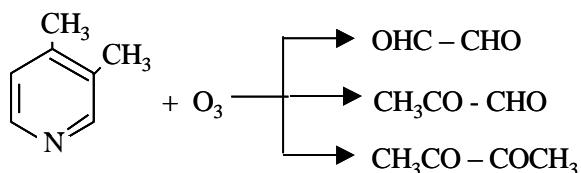
Benzol vodorod yodid bilan 280°C da metilsiklopentanni hosil qiladi. Bu sharoitda piridin n-pentan va ammoniy yodidni hosil qiladi:



Benzol kattalitik 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:



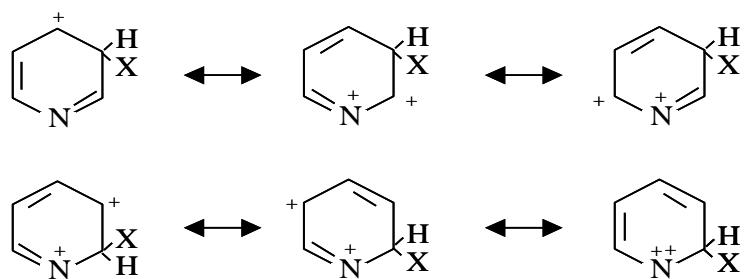
II. Almashinish reaksiyaları

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

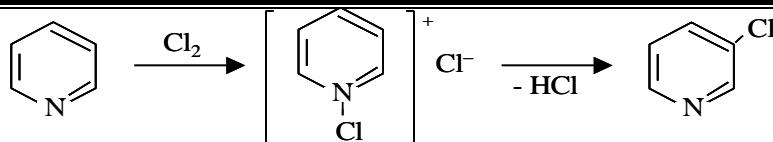
A. Elektrofil almashinish reaksiyaları

Piridin elektrofil almashinish reaksiyalariga qiyinchilik bilan kirishadi.

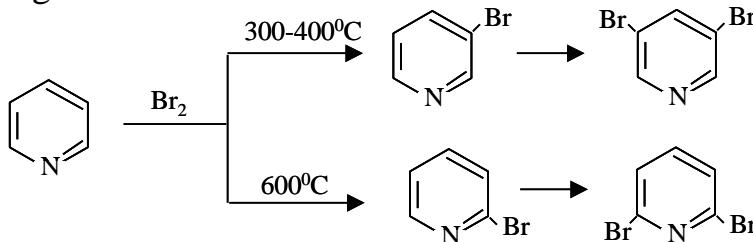
Azot atomi halqadagi elektron zichligini kamaytiradi, chunki u uglerodga nisbatan elektromanfiyidir. Buning uchun elektrofil agentlar birinchi navbatda azot atomiga ataka qiladilar, buning natijasida azot atomida elektromusbat markaz hosil bo'ladi. Buning uchun β -holatda δ -kompleksni hosil bo'lish 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:

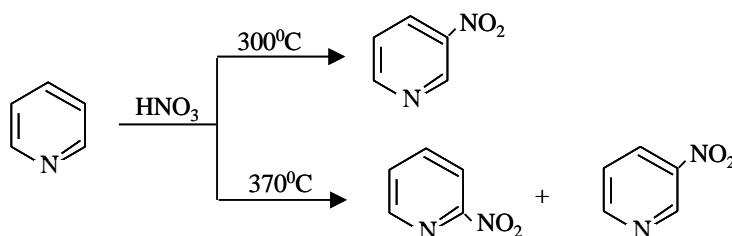


2. Piridin tutovchi sulfat kislota bilan 24 soat davomida 220-230°C da simob sulfat ishtirokida qizdirilganda piridin sulfokislotani hosil qiladi.

Piridinni katalizatorsiz 300°C da sulfolanganda juda oz miqdorda piridin-3-sulfokislotna 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.

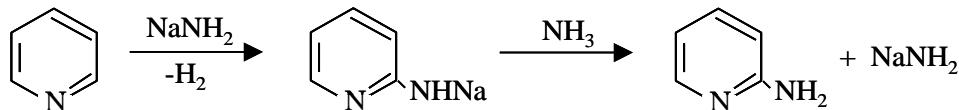
4. Piridinni Fridel-Krafts reaksiyasi yordamida alkillab bo'lmaydi.

B. Nukleofil almashinish reaksiyalari

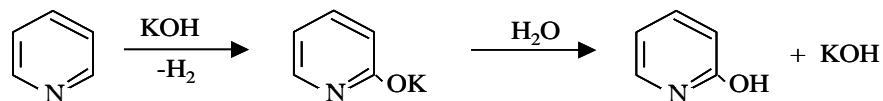
Piridin halqasida nukleofil almashinish reaksiyalari oson boradi. Benzoldan farq qilib, piridin nukleofil almashinish reaksiyalariga oson kirishadi, bunda nukleofil agentlar asosan 2-va 4-holatlarga hujum qiladilar. Bu holatlarda π -kompleks oson hosil bo'ladi va uning rezonans barqarorlashuvi elektromanfiy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

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

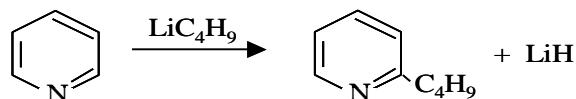
Reaksiya suyuq ammiak ishtirokida oson boradi. Reaksiya mexanizmini quyidagi tasavvur etish mumkin:



2. Piridin bug'larini quruq o'yuvchi kaliyga $250\text{-}300^{\circ}\text{C}$ haroratda ta'sir ettirilganda 2-oksipiridin hosil bo'ladi (A.E.Chichibabin).

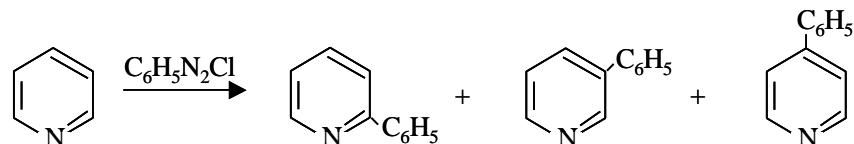


3. Piridinga butillitiy bilan ta'sir etilganda 2-butylpiridin hosil bo'ladi:



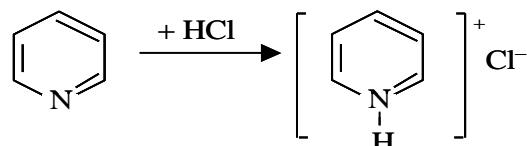
Bunda oraliq faol zarracha bo'lib karbanion xizmat qiladi.

V. Radikal almashinish reaksiyalari. Piridinga $20\text{-}70^{\circ}\text{C}$ da diazoniy 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 $K_{\text{asos}} = 1,7 \cdot 10^{-3}$ ga teng (anilinniki $4,0 \cdot 10^{-10}$ ga ; piperidinniki esa $1,33 \cdot 10^{-3}$ ga teng).

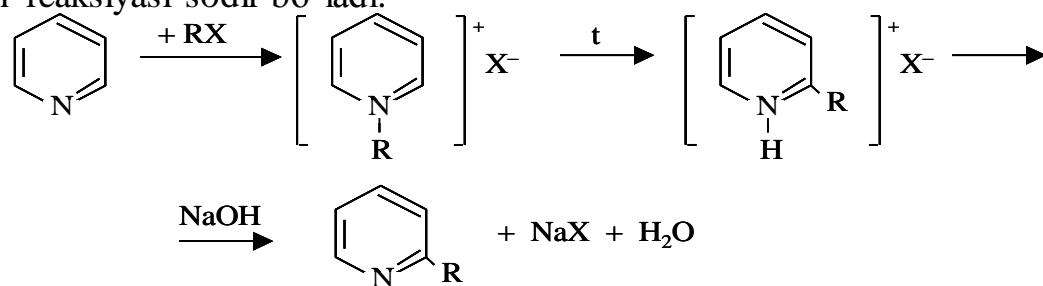
Ular xlorid, propil, sulfat kislotalar bilan tuz hosil qiladilar:



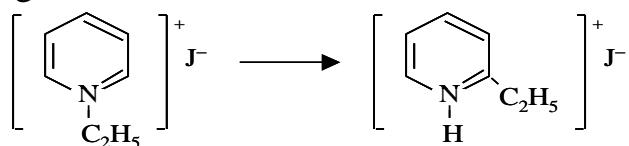
Piridin va uning gomologlari pikrin kislota bilan aniq suyuqlanish nuqtasiga ega bo'lgan tuz – pikratlarni hosil qiladilar. Pikrin kislota yordamida piridinlarning tuzilishi aniqlanildi.

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:

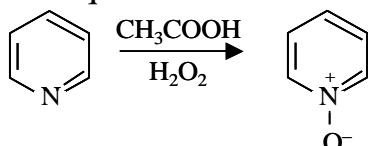


Piridinning galoid alkilatlari qizdirilganda radikal α - yoki γ - holatdagি vodorodlar bilan almashinadi. Masalan, etilpiridiniy yodid qizdirilganda etil guruhi α -etilpiridiniy yodidga izomerlanadi:

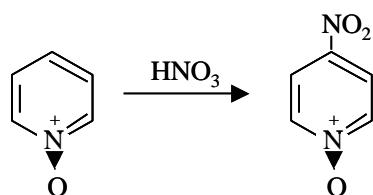


Bu reaksiya yordamida piridinni ayrim gomologlarini olish mumkin.

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

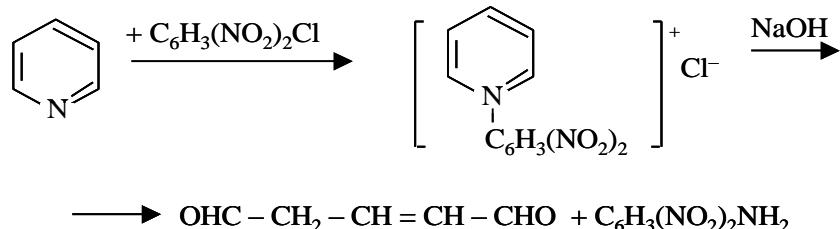


Piridin N-oksid elektrofil almashinish reaksiyalariga piridinga nisbatan oson kirishadi. Unga kaliy nitratning tutovchi sulfat kislotadagi aralashmasi bilan 100°C da ta'sir etilganda 90% unum bilan 4-nitropiridin N-oksidini hosil bo'ladi:



4. Piridin sulfat angidiridi bilan $\text{C}_5\text{H}_5\text{HSO}_3$ 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-dinitroxlorbenzol bilan qo'shib qizdirilganda 2,4-dinitrofenilpiridin hosil bo'ladi. U ishqor ishtirokida glyutakon aldegidi va 2,4-dinitroanilinga parchalanadi:



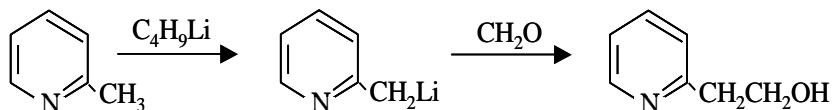
Alovida vakillari va ularning ishlatilishi.

Piridin – 42°C da suyuqlanadigan $115,3^{\circ}\text{C}$ da qaynaydigan zichligi $0,9772 \text{ g/sm}^3$ 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 $92-93^{\circ}\text{C}$ qaynaydigan azeotrop aralashma hosil qiladi.

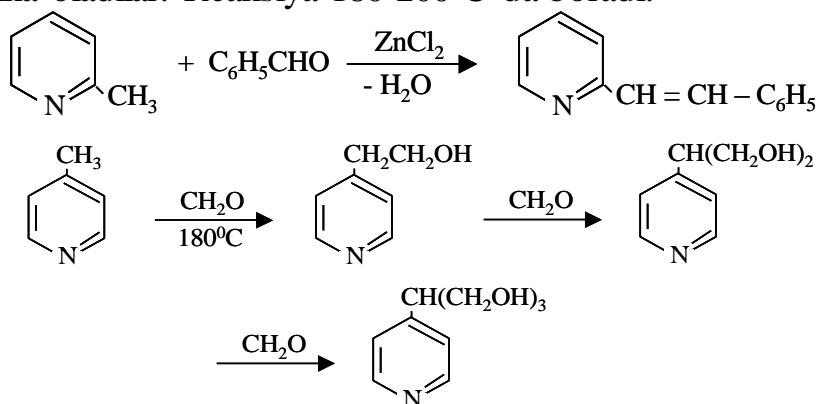
Piridin erituvchi sifatida ishlataladi, u kimyo sanoatining qimmatli xom ashysi hisoblanadi.

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

1. 2-metilpiridindagi 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:

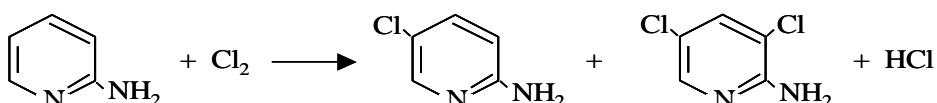


2. 2- va 4-metilpiridinlar chumoli aldegid yoki benzaldegid bilan rux xloridi ishtirokida birika oladilar. Reaksiya $180\text{-}200^{\circ}\text{C}$ da boradi:

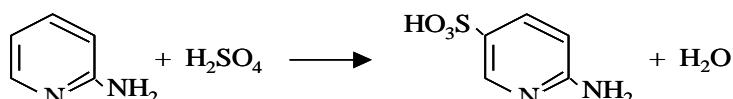


3. 2-metil-5-etilpiridin katalizatorlar ishtirokida degidrogen-langanda 2-metil-5-vinilpiridin (MVP)ni hosil qiladi. Bu birikma sintetik kauchuk va plastmassalar olishda qimmatli xom ashyo hisoblanadi. Piridin hosilalari orasida aminopiridinlar muhim ahamiyatga ega.

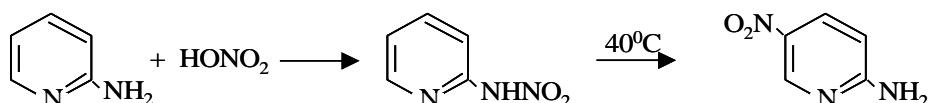
2-aminopiridin xlorlash va bromlash reaksiyalariga oson kirisha oladilar. Bunda 5-galogen va 3,5-digalogenamminopiridinlar aralashmasi hosil bo'ladi:



Undan tashqari, 2-aminopiridin past haroatda reaksiyaga kirishadi. Unga 145°C da sulfat kislota bilan ta'sir etilganda 70-80% unum bilan 2-amino-5-piridin sulfokislota hosil bo'ladi:



2-aminopiridinga nitrolovchi aralashma bilan 40°C da ta'sir etilganda dastlab nitroamin hosil bo'ladi. Hosil bo'lgan nitroamin 5-nitro-2-aminopiridinga oson izomerlanadi:



Adabiyotlar ro'yxati

1. Primuhamedov I.M. «Organik kimyo». Toshkent, «Fan» nashriyoti, 2006.
2. Abdusamatov A. «Органик киме». Тошкент, 2005.
3. Черных В.П., Зименковский Б.С., Гриценко И.С. «Органическая химия», Харьков, «Оригинал», 2007.
4. <http://www.ziyonet.uz>
5. <http://www.gglit.uz>
6. <http://www.dilib.uz>
7. <http://www.uz.denemetr.com>
8. <http://www.orgchem.professorjournal.ru>
9. <http://www.orgchem.ru>
10. <http://www.twirpx.com/files/chidnustry/practice/organic/>