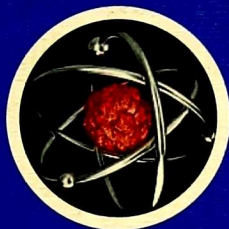
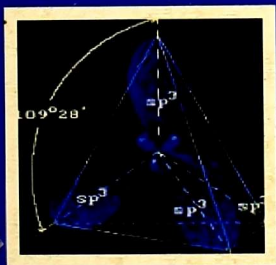


24.7(кыр)
Ж 33



Жапаров Т.Ж., Жапаров Ө.Т.

**Полимерлердин
лабораторияда синтезделиши
жана стереохимиянын
негиздери**



Ош-2014

УДК 678
ББК 24.7
Ж 33

Ош мамлекеттик университетинин Окумуштуулар Кеңешинин
2014-жылдын 25-июндагы №8-жыйынынын чечими менен басмага
сунушталган

Рецензент: химия илимдердин кандидаты, доцент Кенешов Б.М.

Жапаров Т.Ж., Жапаров Ө.Т.

Ж 33 Полимерлердин лабораторияда синтезделиши жана
стереохимиянын негиздери: Жогорку окуу жайларынын
студенттери үчүн окуу китеби. – Ош: ОшМУ, 2014. 180 б.

ISBN 978-9967-18-003-1

Жогорку окуу жайлардын студенттери үчүн даярдалган бул китеп университеттердин химия, биология, экология, медицина жана технология багытындагы адистиктердин программасына ылайык түзүлгөн. Автордун кыргыз тилинде жазылган 12 басма табактан турган «Полимерлердин лабораторияда синтезделиши жана стереохимиянын негиздери» деген окуу китеби бүгүнкү күндө жогорку окуу жайлардын студенттери үчүн өтө муктаж болгон китептерден болуп саналат.

Бул окуу китеби бүгүнкү күндөгү химия илимине коюлган бардык талаптарга жооп берет жана студенттерин өз алдынча иштөөсүн жеңилдетет.

Автор көп жылдык педагогикалык тажрыйбасынын негизинде бул предметтин практикалык ишин абдан жөнөкөйлөштүрүп жазып, ар бир иштин аткарылышынан кийин анын химиялык реакциясынын теңдемесин берип, иштин маңызын ачып берет. Ар бир практикалык иш теориялык бөлүктүн кайсы методуна таандык экендигин көрсөтүп, кыскача түшүнүк берет.

Ж 1706000000-14
ISBN 978-9967-18-003-1

УДК 678
ББК 24.7

© Жапаров Т.Ж., Жапаров Ө.Т., 2014

Кириш сөз

Жогорку молекулалуу кошулмалардын химиясы мамлекетибиздин жогорку окуу жайларынын дээрлик көпчүлүгүндө, мисалы - университеттеринде, айыл-чарба институттарында, биологиялык жана медициналык факультеттеринде окутулат. Бул билимдин тармагы боюнча жалпы түшүнүк азыркы кезде бардык химиктер үчүн тар (кыска) адистигине карабастан абдан керектүү болуп саналат. Бул практикумдун негизги максаты-студенттердин полимерлер боюнча теориядан алган билимин бышыктоо жана полимердик заттардын физика-химиялык, механикалык жана түрдүү класстардагы полимерлердин структуралык түзүлүштөрү менен таанышуу, полимердик заттарды синтездөөдө тажрыйбага ээ болууга жардам берет.

Жогорку молекулалуу кошулмалардын химиясы эң тез өнүккөн илимдин тармактарынын бир бөлүгүнө кирет. Жогорку молекулалуу кошулмалардын химиясы өз алдынча илим катарында XIX-кылымдын 30-жылдарында пайда болуп, азыркы убакта өнүгүүнүн эң жогорку деңгээлине жетти.

Негизги өнөр жай тармактары болгон резинаны иштеп чыгаруу, пластмасса, химиялык булалар жана пленкаларды алуу, лактарды, клейлерди, электроизоляциялык материалдарды, кагаздарды өндүрүү - булардын бардыгы жогорку молекулалуу кошулмалар экендиги белгилүү. Азыркы кездеги жогорку молекулалуу кошулмалардын материалдары эл чарбасынын бардык тармактарында колдонууда. Ошондуктан бул практикалык колдонмо жогорку окуу жайлардын студенттеринин теория жүзүндө алган билимдерин бышыктоодо чоң жардамы тиет деген ишенимде турабыз.

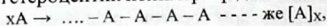
Жогорку молекулалардын кошулмаларынын синтезделиши негизинен полимеризация жана поликонденсация реакциялары аркылуу жүргүзүлөт.

~1~

Полимерлердин синтезделиши

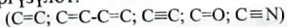
1.1 Полимерлешүү

Полимерлешүү реакциясы - бул жогорку молекулалуу кошулмаларды алуу процессиндеги чынжырдын өсүш мезгилинде көп сандаган төмөнкү молекулалуу заттардын (мономерлердин) ирети менен кошулууларынын натыйжасында пайда болгон заттар аталат. Мисалы-синтездик каучуктардын түрлөрү, синтетикалык чайырлар(пластмассалар), жасалма булалар ж.б. Эгерде макромолекуланын чынжыры жалаң углерод атомдорунан турса, карбоцептик полимерлер; эгерде макромолекуланын чынжырында көмүртек атомдорунан башка элементтердин атомдору болсо, мисалы (кислород, азот, күкүрт, кремний, ж.б.) анда гетероцептик полимерлер деп аталышат.



x-мономерлердин саны.

Полимерлешүү реакциясы молекулалар аралыгындагы кошулуу реакциясы болуп, негизги продуктыдан башка эч кандай аралык заттар пайда болбойт. Ошондуктан кошулуунун продуктысы болгон полимерлердин жана мономердин элементардык составы бири-бирине дал келет. Полимеризация реакциясы мономердик молекуладагы кош байланыштардын үзүлүшү жана негизги валенттүүлүктүн каныгышы аркылуу жүргүзүлөт:



же реакция үч мүчөлүү шакекчеленген окистердин жана лактамдардын шакекчелеринин ачылышы менен жүрөт. Полимеризациялануучу кошулмаларга төмөнкүлөр кирет:

Этилендик катардагы кошулмалар (ванильдик кошулмалар)

Жалпы формуласы: $>\text{C}=\text{C}<$

$\text{CH}_2=\text{C}-\overset{\text{R}}{\text{R}^1}$ ($\text{R}=\text{H}, \text{CH}_3$; $\text{R}^1=\text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_n\text{H}_{2n+1}, \text{C}_6\text{H}_5, \text{Cl}, \text{OAlK}, \text{OAc}, \text{COOCH}_3$);

Углеводороддор-этилен $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, изобутилен $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$,

стирол $\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_5$;

Галоиддик туундулар - хлордуу винил $\text{CH}_2=\text{CHCl}$, хлордуу винилиден $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$;

Жөнөкөй жана татаал винилдик эфирлер-винил этил эфири $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OC}_6\text{H}_5$, винуацетат $\text{CH}_2=\text{CHOCOC}_2\text{H}_5$;

α , β -чексиз каныкпаган кислоталардын эфирлери метилметакрилат $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_5$;

α , β -чексиз каныкпаган кислоталардын нитрилдери-акрилонитрил $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$; бутадиен-1,3 (дивинил) катарындагы кошулмалар:

Углеводороддор-дивинил $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$, изопрен $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$
 ди-изо-пропенил (2,3-диметил бутадиен-1,3) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$

галоиддик туундулар-хлоропрен (2-метил-бутадиен-1,3)
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Cl})-\text{CH}=\text{CH}_2$

Ацетилендик катардагы кошулмалар (- $\text{C}\equiv\text{C}$ -)

ацетилен $\text{HC}\equiv\text{CH}$, диацетилен $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$, дихлорацетилен $\text{ClC}\equiv\text{CCl}$, дийодацетилен $\text{IC}\equiv\text{CI}$;

Альдегиддер ($>\text{C}=\text{O}$) – формальдегид $\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$, ацетальдегид CH_3CHO
 Азотетиндик кошулмалар ($>\text{C}=\text{N}-$) – ангидроформальдегиданилин $\text{CH}_2=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$, ошондой эле оксимдер жана альдегиддердин гидразондору жана кетондору.

Алкендердин оксиддери

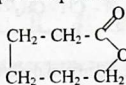
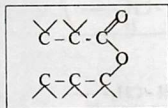


этилендин окиси CH_2-CH_2 , пропилендин окиси $\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2$

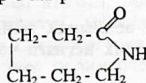
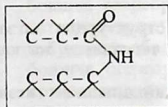
Этиленимин



Лактондор-ε-капролактон



Лактамдар-ε-капролактамы



Этилендин жана анын гомологдорунун же анын туундуларынын жалпы формуласы $\text{CH}_2=\text{CHR}$ болгон кошулмалар анын полимеризация реакциясына болгон жөндөмдүүлүгү ар түрдүүчө болот, R-орун басардын жаратылышына карата жогорулайт: $\text{H} < \text{Alk} < \text{OAlk} < \text{C}_6\text{H}_5 < \text{OCOR} < \text{J} < \text{Br} < \text{Cl}$

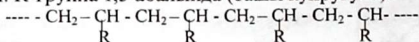
Составы $\text{CH}_2=\text{CR}_2$ (изобутилен $\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}_3$, хлористый винилиден $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$; метилметакрилат $\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_3$ сыяктуу симметриялуу

эмес эки орун басардуу кошулмалар полимеризация реакциясына жеңил кирет, ал эми симметриялуу төмөнкү типтеги кошулмалардын $\text{R}-\text{CH}=\text{CHR}$, (диметил-этилен) $-\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$, симметриялуу дихлорэтилен $\text{ClCH}=\text{CHCl}$ полимеризация реакциясына жөндөмдүү эмес. Бутадиен-1,3түн гомологу алкилдик группалары 2,3-абалында (2,3-диметил-бутадиен-1,3)

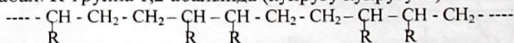
$\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2$) полимерлешүү реакциясына жеңил кирсе, ал эми

изомерлери алкилдик группалары 1,4-абалындагысы (гексадиен-2,4 $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$) полимеризация реакциясына кыйындык менен кирет. Шакекчеленген кошулмалардан үч мүчөлүү этилендин окиси жана имины жеңил полимеризацияланат. Кошулманын түзүлүшү $\text{CH}_2=\text{CHR}$ болгон симметриялуу эмес кошулмалардын полимеризация реакциясына катышуусунда үч түрдүү полимердик структураны пайда кылат.

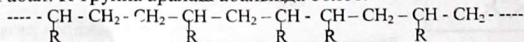
I абал. R-группа 1,3-абалында (башы куйругуна):



II абал. R-группа 1,2-абалында (куйругу куйругуна):



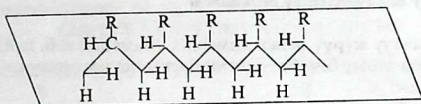
III абал. R-группа аралаш абалында болот:



R-группасы 1,3-абалында жайланышкан структурада зигзаг абалындагы полимердик негизги чынжыр бир тегиздикте жаткан болот.

R-группа тегиздикте бирдей багытта жайланышкан кезде полимердеги мономердик бирдик белгилүү ырааттуулукта

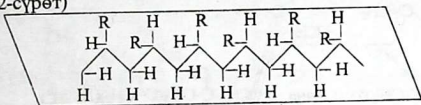
жайланышып, үчүнчүлүк углерод атому бирдей конфигурацияны пайда кылат. Полимердин мындай стереорегулярдык структурасы **изотактикалык структура** деп аталат. (1-сүрөт)



(1-сүрөт)

Изотактикалык полимер.

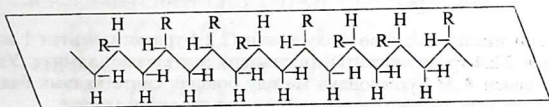
Эгерде бардык R группалар ирети менен жогору жана төмөн болуп тегиздикте жайланышса, анда мономердик бирдиктер тегиздикте бирдей конфигурацияны пайда кылышат. Полимердин мындай структуралык абалы **синдотактикалык абал** деп аталат. (2-сүрөт)



(2-сүрөт)

Синдотактикалык полимер.

Эгерде R-группалар тегиздикте иретсиз, башаламан жогору, төмөн болуп жайланышса, мындай полимердик түзүлүш **атактикалык түзүлүш** деп аталат. (3-сүрөт)



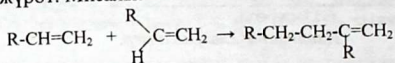
(3-сүрөт) *Атактикалык түзүлүш.*

Изотактикалык жана синдотактикалык полимерлер түзүлүшү боюнча стереорегулярдуу деп аталып, полимеризация реакциясы катализатордун бетинде сорулуп, мейкиндиктеги абалы «башы куйругуна» абалында болот. Стереорегулярдык полимерлер касиети боюнча стереорегулярдуу эмес полимерлерге караганда жогорку кристаллдуулукту, тыгыздуулукту жана жогорку эрүү точкасын,

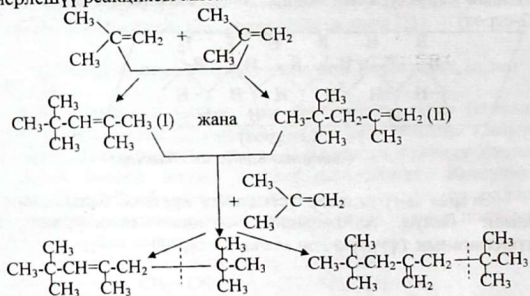
механикалык жактан туруктуулукка ээ болот. Полимеризация реакциясы айырмаланган эки багытта жүрүшү мүмкүн.

1.2. Баскычтуу полимерлешүү реакциясы

Иреттүү баскычтуу жүрүү менен димерди, тримерди ж.б. пайда кылуу менен водород атому бир баскычтан баскычка которулушу менен жүрөт. Мисалы:



Өнөр жайлык негизги процесстердин бири болуп, А.М. Бутлеров тарабынан 1873 жылы ачылган суюлтулган H_2SO_4 түн катышуусунда изо-бутилендин димерди жана тримерди пайда кылуу баскычтуу полимерлешүү реакциясы мисал боло алат.



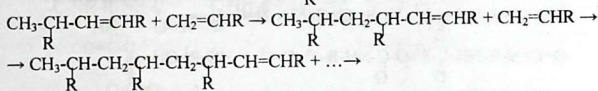
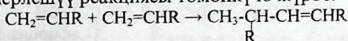
Каталитикалык гидрлөө жолу менен (2,2,4-триметилпентен I жана II ден 2,2,4-триметилпентан (изооктан) синтезделип алынат. Ушул жол менен А.М.Бутлеровдун методу боюнча синтетикалык баалуу касиетке ээ болгон мотордук күйүүчү зат изооктан алынат.

1.3. Чынжырлуу полимерлешүү реакциясы

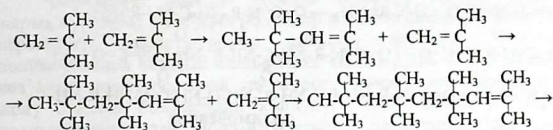
Баскычтуу полимерлешүү реакциясы жалпысынан чынжырлуу полимерлешүү реакциясынын теңемеси аркылуу эле көрсөтүлөт: $nA \rightarrow (A)_n$

Реакцияга катышкан молекулалар санынын азайышы полимердин орточо молекулалык салмагынын өсүшү, реакциядагы мономерлердин элементардык составынын өзгөрбөөсү менен

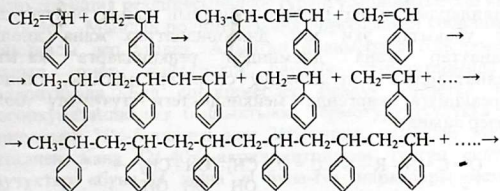
жүрөт. Полимердин молекулалык салмагынын өсүшү баскычтуу полимеризация реакциясы кезинде мономерлердин бири-бирине баскычтуу түрдө кошулушу аркылуу жүрөт. Мисалы, олефиндердин полимерлешүү реакциясы төмөнкүчө жүрөт:



Олефиндердин баскычтуу полимеризация реакциясына, мисалы, күкүрт кислотасынын катышуусунда изобутилендин полимеризацияланышы:

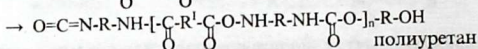
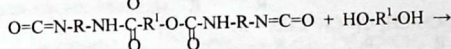
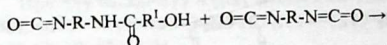
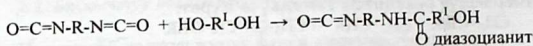


Ошол эле күкүрт кислотасынын катышуусунда стиролдун полимеризацияланышы төмөнкүчө болот:

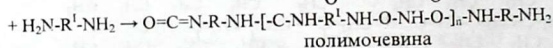
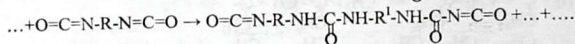
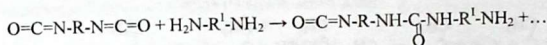


Олефиндердин баскычтуу полимеризация реакциясы кезинде жогорку молекулалуу полимерлер пайда болбойт. Мономердин составында кыймылдуу водород атомдору же атомдор группасы болгондо гана баскычтуу полимеризация реакциясы эң чоң ылдамдыкта жүрүп, молекулалык салмагы чоң болгон полимерлер алынат. Жогорку кыймылдуулуктагы водород атомдоруна спирттик гидроксил-ОН, амин группасындагы -NH₂ водород атомдору кирет. Диизоцианаттар менен эки атомдуу спирттердин синтезинен полиуретандардын пайда болуусунда спирттик

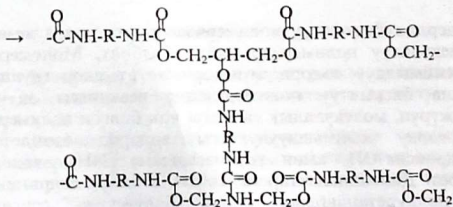
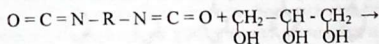
гидроксилдеги-ОН водород атому изоцианат молекуласындагы азот атомуна секирип өтөт.(миграцияланат)



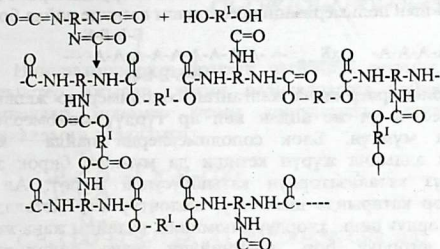
Диизоцианат менен диаминдердин өз ара аракеттенүүсүнөн полимочевинанын пайда болуусу да төмөнкү схема боюнча жүрөт:



Полимочевинанын пайда болуу реакциясы полиуретандыкына караганда ылдам жүрөт, себеби гидроксид-ОН водород атомуна караганда амин-NH₂ группасынын водород атомунун кыймылдуулугу жогору болот. Булл реакцияларда полиуретандардын жана полимочевинанын пайда болуусундагы бир эле убакытта эки зат: диизоцианаттар жана диолдор, диизоцианаттар жана диаминдер реакцияларга катышат. Диизоцианаттардын көп атомдуу спирттер, мисалы, глицерин менен реакцияга киргенде мейкиндиктеги түзүлүшү болгон полимерлер алынат.

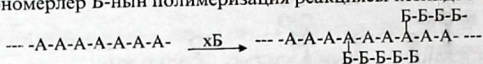


Триизоцианат менен диолдордун полимеризацияланышы да ушул сыяктуу болот:

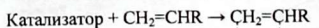


Чынжырлуу реакция кезинде керектүү болгон энергияны жарык нурлары, электрдик роврядар же α -бөлүкчөлөрү жана түрдүү перекистер катализаторлор аркылуу берилет. Чынжырлуу полимеризация кезинде полимердик чынжырдын өсүшү абдан тез-кез ачып жумганчалыкта тез жүрөт. Чынжырлуу полимеризация жолу боюнча полимердин көпчүлүгү өнөр жайга эң керектүү полимерлер-политен, поли-изо-бутилен, полистирол, винилиддер, акрил чайырлары ж.б. алынат. Бул мисалдагы полимерлердин бардыгы бир заттын полимерлешүүсүнөн алынат. Бул реакция гомополимеризация реакциясы деп аталат. Бирок чынжырлуу полимеризация реакциясына эки түрдөгү мономерлерди киргизүүгө да болот. Мындай полимеризация биргелешкен сополимеризация реакциясы деп аталат. Алынган полимерлер сополимерлер деп аталып, өнөр жайлардын бардык тармактарында кеңири колдонулууда. Бул сополимерлер баалуу касиетке ээ болуп, жогоркумеханикалык бышыктыкка термотуруктуулукка ээ болот. Сополимер 75%-бутадиен жан 25%-стирол, ошондой эле (60-75%-бутадиен жана (25-40%)-акрилонитрилден турган синтетикалык каучуктар «буна-S» жана «буна-N» маркалары механикалык жогорку касиетке, түрдүү химиялык реагенттерге туруктуу келишет. Азыркы кезде техникада сополимерлердин дагы бир түрү блоксополимерлер жана жалганган (привитые) сополимерлер чоң мааниге ээ болууда. Блоксополимерлер эки активдүү акыркы жагында группалары болгон полимердик блоктордон пайда болот. Мисалы: $x(\text{--- A-A-A-A-A-A---})_x + y(\text{--- B-B-B-B-B-B---})_y \rightarrow \text{--- (A-A-A-A-A-A---) - (--- B-B-B-B-B-B---) ---}$

Жалганган сополимерлер, полимер А-нын катышуусунда реакцияга жөндөмдүү болгон функциянальдык группалары болгон мономерлер Б-нын полимеризация реакциясы кезинде пайда болот.

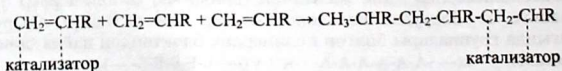


Блоксополимерлер жана жалганган сополимерлер жалаң эки заттардан эмес, а үч же андан көп ар түрдүү мономерлерден алынышы да мүмкүн. Блок сополимерлерди пайда кылуу реакциясы өз алдынча жүрүп кетиши да мүмкүн, бирок эреже боюнча сөзсүз катализатордун катышуусунда жүрөт. Ал эми катализаторлор катарында щелочтуу, щелочтуу жер металлдары, жез, темир, хлордуу цинк, хлордуу алюминий, калайды жана жездин хлориддери, фтордуу бор, кремнийдин жана алюминийдин оксиддери, металлорганикалык кошулмалар, активдештирилген көмүр жана минералдык кислоталардын гидроперекестери ж.б. колдонулат. Катализаторду тандоо процессин жүрүшүнө карата аныкталат. Мисалы- полимеризация реакциясынын эритмеде жүрүшү үчүн жакшы эрий турган катализаторлор колдонулат, газ абалындагы полимеризация реакциясы үчүн катуу абалындагы металлдардын оксиддери, туздары колдонулат, винильдин, диендик кошулмалардын эмульсиялык полимерлешуу реакциясы үчүн органикалык жана минералдык кислоталардын перекестери колдонулат. Диендик углеводороддордун полимеризация реакциялары үчүн тезникада металлдык натрий колдонулат. Катализатордун жаратылышын жана санын өзгөртүү менен полимеризация процессин башкарууга болот. Катализатордун аракетин-реакциянын башталышында мономер менен туруксуз комплексти пайда кылуусу чынжырдын өсүшүнө өбөлгө түзөт.

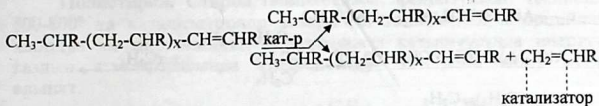


католизатор

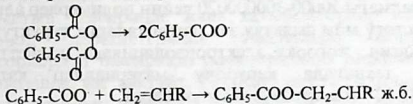
Андан ары чынжырдын өсүшүндө катализатордук комплекс мономердин молекуласы менен байланышкан абалда болот.



Чынжырдын үзүлүшү, полимеризация реакциясынын токтошу жана полимердин пайда болушу, катализатордун бөлүнүп чыгышы менен аяктайт.



Инициаторлордун аракетинен негизинен мисалы, органикалык перекистер ажырап, эркин радикалдарды пайда кылат. Бул радикалдар мономер менен кошулганда аларды да эркин радикалдарга айландырат.

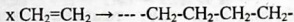


Полимеризация реакциясы төмөнкү жалпы жолдордун бирин тандап жүргүзүшөт:

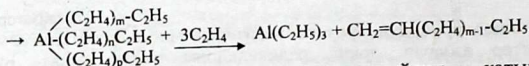
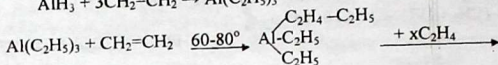
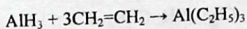
- а) блоктук жол- эриткичсиз полимеризация реакциясы;
- б) лактык жол-полимеризация реакциясы кезинде мономер да полимер да эриткичте эрип, лакты полимер-лак пайда кылат;
- в) эмульсиялык жол-полимеризация реакциясы суюк чөйрөдө жүрүп (көбүнчө сууда) мономер да, полимер да эриткичте эрибейт, эмульгатордун катышуусунда ылдам аралаштыруунун натыйжасында көбүктөнүп реакция ошол жерде жүрөт. (Эмульгатор-самын, сиездик порошок, поливинил спирт ж.б.).

1.4. Синтетикалык полимерлер

Полиэтилен (политен). Г.Г.Густавсон катализатор катарында бромдуу алюминийди колдонуу менен биринчи жолу этиленди полимеризациялап, полиэтиленди синтездеген. Эски жол боюнча техникада политен этиленди 200° да 1200-3000 атм. басым астында 0,1% кислороддун катышымында синтездеген.

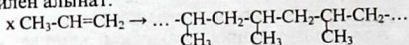


Жаңыча жол менен Циглер этилендин полимеризациялануу реакциясын 100-200° температурада 1-атм. басым астында катализатор катарында үчэтил албминийди колдонгон. Бул реакция көп баскычтуу келип, металлорганикалык кошулманы пайда кылып, төмөнкү схема боюнча жүрөт:



Олефиндердин үчтил алюминийдин катышуусунда полимеризация реакциясынын жүрүшүнүн натыйжасында молекулалык салмагы 10000-300000020 чейин полимерлер алынган. Политен ак түстөгү мом сыяктуу зат, кислоталарга туруктуу келет, бышык, серпилгич, жогорку электроизоляциялык касиеттерге ээ болгондуктан техникада каптоочу материалдар катарында колдонулат. 135-138° температурада жумшарат.

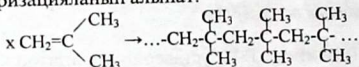
Полипропилен. Полиэтиленди синтездеген шартында эле синтезделет. Натыйжада стереорегулярдуу түзүлүштөгү полимер-полипропилен алынат.



Полипропилен полиэтиленге караганда химиялык, механикалык жактан бекем, бирок жарыкка туруктуулугу боюнча начар, абада тез окистенет. 164-165° температурада жумшарат.

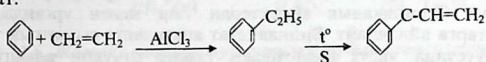
Полиизобутилен (оппонал, вистанекс).

Полиизобутилен изобутилендин 70-100° температурада фтордуу бордун, хлордуу алюминийдин катышуусуна полимеризацияланып алынат.

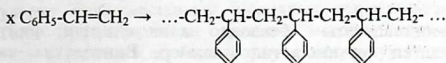


Изобутилендин полимеризациясында температурага байланыштуу синтезделген полимердин молекулалык салмактары түрдүүчө болот. Мисалы, 80° да полимердин M=80000; -90° та M=120000; -103° да M=230000 ге чейин, демек, канчалык төмөнкү температура болсо, ошончолук жогорку молекулалык салмактагы полимер алынат. Полиизобутилендин эрүү температурасы 200°, ал эми 350°та ажырап кетет. Полиизобутилен каучук сыяктуу касиетке ээ болуп, кислоталарга, щелочторго жана окистенүүгө туруктуу келет. Техникада полиизобутиленден автомобилдердин камераларын даярдашат. Изобутилен дивинил менен болгон сополимерлеринен синтетикалык бутил-каучукту синтездешип алышат. Синтездик бул каучуктун түрүнөн атайын максатта колдонууга резиналар даярдалат.

Полистирол. Стирол (винилбензол, фенилэтилен) техникада 500-800° та катализаторлор катарында кальцийдин, сторцийдин, хлордун же цирконийдин оксиддеринин катышуусунда инерттүү газдын атмосферасында этилбензолду дегидрлөө жолу менен алынат.

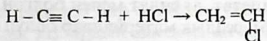


Стирол жеңил полимеризацияланып, тунук айнек сыяктуу чайырды пайда кылат. Полимеризация реакциясынын ылдамдыгы жарыктын таасиринде жана катализаторлор катарында бензол, водород перекистеринин таасиринде жогорулайт. Ушул факторлордун таасиринде полимеризация реакциясы бир нече саат аралыгында эле аяктайт. Полимердин жаратылышы колдонулган катализатордун, эриткичтин жана температурага байланыштуу болот. Полистиролго төмөнкү структура туура келет:

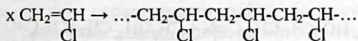


Полистиролдук чайырлар термопластикалык болуп, престелген буюмдар даярдалат. Полистирол баалуу диэлектрик материалдар болушат. Полистирол (25%), анын сополимери дивинил (75%) болгон синтетикалык каучук өнөр жайда «буна-S» деп аталат. Стирол же башка заттар, мисалы, изобутилен, хлордуу винил, акрилонитрил, метил-метанкрилат, хлоропрен ж.б. менен сополимерлерди пайда кылат. Бул сополимерлердин көпчүлүгү өнөр жайда жалпы жана атайын максатта колдонуучу синтездик каучуктар даярдалат.

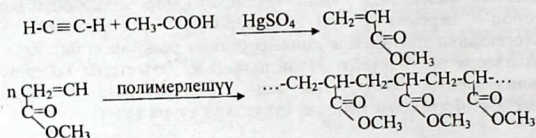
Винилиттер (винилдик чайырлар). Хлордуу винил 180-240° температурада катализаторлор катарында кальцийдин, барийдин, висмуттун, сымаптын туздарынын катышуусунда ацетиленге хлордуу водородду таасир этип алышат.



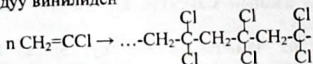
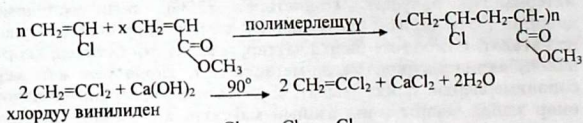
Хлордуу винилдин полимеризация реакциясы жарыктын таасиринде катализаторлордун катышуусунда полимеризацияланы түзсүз массаны-полимер поливинилхлоридди пайда кылат.



Хлордуу винилдин пластиктери нымга, кислоталарга туруктуу келген боңк затын жакшы кабыл алуучу термопластикалык зат. Хлорвинил чайырынан даярдалган органикалык айнектер « өмүр айнеги» (стекло жизни) деп аталат. Ал ультракүлгүн нурларын өткөрөт. Органикалык айнектерди таш менен урганда майда сыныктарга айланбайт. Винилацетат ацетиленге сымалтын тузунун катышуусунда уксуз кислотасын таасир этүүдөн алынган зат, хлорвинил сыяктуу полимеризация реакциясына кирип, поливинилацетатты пайда кылат.

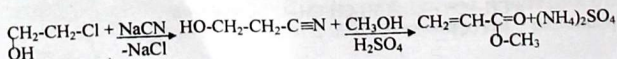


Поливинилацетаты бензолдо жана спирте эрийт, сууга туруксуз келген термопластик полимер. Винилеттик чайырлар винилацетатка хлорвинилди, хлорвинилиденди сополимеризациялап алышат.

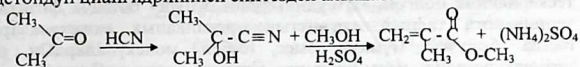


Поливинилиденхлорид полимери техникада жогорку механикалык бекемдикке ээ болгон материалдарды даярдоодо жана химиялык реактивдерге туруктуу келгендиги үчүн колдонулат. Хлорвинилдин, хлорвинилидендин винилацетат, акрилат менен болгон сополимери техникада эң баалуу пластмассалык материалдар болуп саналат.

Акрил чайырлары. Акрил кислотасынын метал эфири этиленхлоргидринден төмөнкү реакциялардын жардамында синтезделет:



Метилметакрилат техникада метил спиртинин катышуусунда ацетондун циангидрининен синтездеп алышат:



1.5. Жогорку молекулалуу кошулмалардын стереохимиясы жөнүндө

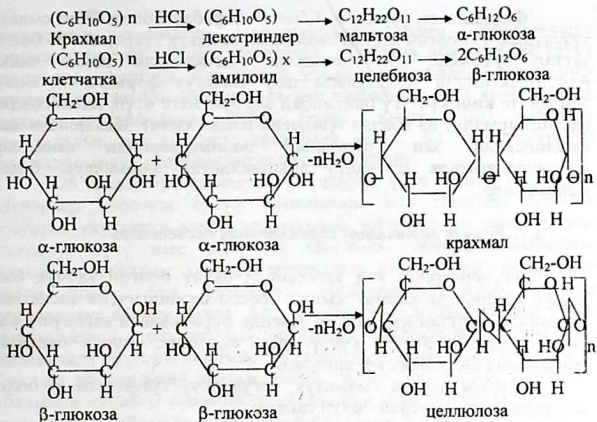
Органикалык химиядагы негизги үйрөнүлүүчү объекттердин бири болуп жаратылыш заттардын, мисалы, клетчатка, крахмал, каучук, белоктор ж.б. кирген. Себеби бул заттардын молекулаларынын саны миңдеген жана он миңдеген атомдор санынан турган жогорку молекулалуу заттар болуп саналат. Жогорку молекулалуу заттарды изилдөөдө бир нече мезгилдерге бөлүп кароого болот. Биринчи мезгилде табигый жогорку молекулалуу кошулмалардын химиялык жаратылышы изилдене баштаган. Бул изилдөөдө негизги метод болуп деструкция реакциясы саналган. Себеби жогорку молекулалуу кошулмалардын негизги звеносуна мономер кирерин, ошол мономерлердин кошулуусунан полимер пайда болоорун көрсөтүшкөн. Деструкция реакциясынын жардамы менен крахмал жана целлюлозадан (клетчатка) глюкозанын молекуласы алынарын, ал эми каучуктун деструкция реакциясынан изопрен, белоктон – α-амино кислотасы алынары далилденип, жогоруда аталган полимердик заттар ушул мономерлерден кураларын деструкция реакциясынын жардамында далилденди. Ушул маселелердин ийгиликтүү чечилишинен кийин экинчи мезгил башталды. Бул негизги максаты болуп глюкозалар, изопрендер жана α-аминокислоталар полимердин составында кандай жайланышкан жана кандай байланышкан, макромолекуланын чоңдугу кандай? - деген суроолорго жооп издөө болуп саналган. Бул суроолорго жооп берүү үчүн химиялык методдордон башка да түрдүү физикалык методдор колдонулган. Бул мезгилдерде кээ бир окумуштуулардын ойлору мындай болгон: «полимердик заттардын массасы анчалык чоң болбогон заттар, ал эми жогорку молекулалуу заттардын чоң агрегаттык молекулалардагы кошулма валенттүүлүк күчтөрдүн таасиринде пайда болот»-деп ойлошкон. Мындай көз караштагы окумуштууларга Каррер, Принсгейм жана Гесстер кирген. Мындай туура эмес көз караштардын пайда болуусуна себепчи болгон рентгенографиялык изилдөөлөрдүн натыйжасында келип чыккан. Жогорку молекулалуу кошулмаларга заманбап, туура көз караштарды сунуш кылган окумуштууларга немец окумуштуусу

Штаудингер кирет. Штаудингердин башталышындагы көз карашы тескерисинче болгон. Штаудингердин сунушу боюнча физикалык теорияларга таянып, гиганттык органикалык молекулалардын пайда болуусу мүмкүн эмес, себеи молекулалардын ички термелүүлөрүнүн натыйжасында ажырап кетет деп түшүндүргөн. Бирок кийинки изилдөөлөрдүн натыйжасы жогоруда айтылгандардын туура эместигин, клетчатка жана каучуктар жогорку молекулалуу кошулмалар экендигин, б.а. макромолекулалардан куралгандыгын далилдеди. макромолекула Штаудингер боюнча молекулалык массасы 10 миңден жогору болгон жана миңдеген атомдордун санынан турган заттар деп көпсөтөт. Заттын молекулалык массасынын өсүшү менен мүнөздүү болгон касиеттери диффузия, буулануучулук жана эритмедеги кыймылдуулуктары жоголуп, жогорку молекулалуу кошулмаларга мүнөздүү болгон касиеттери, мисалы, көбүнчө жөндөмдүүлүгү, серпилгичтиги, эритмедеги жогорку илешкээктик касиеттери болгон синтетикалык полимерлер кошулду.

Үчүнчү заманбап мезгил ичинде полимерлердин касиеттерин терең үйрөнүү, алардын мейкиндиктеги түзүлүшүн, мейкиндиктеги иреттелген түзүлүштөгү полимерлерди синтездөө жолу менен далилденди. Акыркы мезгилдерде жогорку молекулалуу кошулмалардын стереохимиясы көпчүлүктү өзүнө тартып келет.

1.6. Сызыктуу жана глобулярдык полимерлер

Сызыктуу жана глобулярдык полимерлердин мурда белгилүү болгон эки түрү - *клетчатка жана крахмал*. Өзүнүн химиялык жаратылышы боюнча бул заттар полисахариддик экендиги белгилүү, толук деструкцияланганда глюкозага айланышат. Бул заттардын составы бирдей звенолордон турарын, айырмаларынын себептерин жана касиеттерин үйрөнүүнү изилдөөчүлөр мурда эле баштагандыгы белгилүү. Изилдөөлөр кезинде белгилүү болду: бул эки затты акырындык менен гидролиздегенде, аралык заттары целебиозога жана крахмалдан малтозага жана гликогенге ажыраганы белгилүү болду. Аталган дисахариддер эфирдик формада байланышкан эки глюкозадан куралгандыгын далилдешкен. Клетчатка менен крахмалдын түзүлүшү боюнча стереохимиялык айырмалуулук байланышканда экендигин далилдешкен. Ал үчүн клетчатканы жана крахмалды толук деструкция реакциясын жүргүзүшкөн.



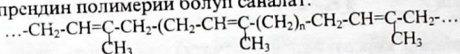
Изилдөөлөр көрсөткөндөй клетчатканын акыркы звеносунда 1500 глюкозалык калдыктардан турары далилденген. Ал эми молекуласынын салмагы 500 миңге жетери белгилүү болгон. Демек, жогорку молекулалуу клетчатканын түзүлүшү сызыктуу полисахарид жогорку молекулалуу кошулма экендиги далилденген. Жаратылыш полимери клетчатканын молекулалык массасы чындыгында химиялык жана физикалык методдор менен аныкталганына караганда жогору деген ойлор айтылууда. Клетчатканын түзүлүшүнө караганда амилогектиндин түзүлүшү бутакталган түзүлүшкө ээ, жип сыяктуу эмес, а үч гендүү түзүлүшкө ээ. Ошондуктан эки заттын молекуласынын түзүлүшүнүн айырмасы α - жана β -глюкозиддик түзүлүштө эмес, а мейкиндиктик формасында. Глюкогендин (жаныбар крахмалы) молекулалык массасы бир миллионго жетерин электрондук микроскоптун жардамында далилдеген. Мында глюкогендин молекуласынын формасы шар сыяктуу абалда экендигин байкашкан. Гликогендер келип чыгышы жагынан, молекуласынын чоңдугу боюнча бири-биринен кескин айырмаланышат. Мисалы, боордон өзүнчө фракцияланып бөлүнүп алынган гликогендин молекулалык массасы 23 миллионго жеткен. Ошондуктан клетчатка жана амилогектин жогорку молекулалуу 2-группанын мүнөздүү өкүлдөрү: сызыктуу жана глобулярдык (шар сыяктуу) молекулалар болушат.

Формага ээ, узундугу 1,5мк ге барабар болот. Жип сыяктуу түзүлүшкө ээ болгон заттар «волокна» сыяктуу түзүлүшкө ээ болгон заттар эритмеде көп илешкээк эритмелерди пайда кылат. Амилопектиндин молекуласы шар сыяктуу формага ээ болуп, эриткичте көөпкүчтүгү байкалбай эле эритмеге өтүп, илешкээктиги салыштырмалуу аз абалда эритмени пайда кылат. Целлюлоза жана амилопектин эки группанын полимерлеринин мисалдары молекулаларында мүнөздүү айырмаланган формалары болгон полимерлер.

1.7. Каучук жана анын серпилгичтик касиеттери

Полимерлердин кең классынын өкүлү болгон каучук бизге мисал катарында кызмат кылат, себеби серпилгичтик касиетинин негизинде сырттан күч таасир эткенде формасынын өзгөрүшү жана сырткы таасир этүүчү күчтү алып салганда, өзүнүн баштапкы формасына калыбына келиши, ж.б.

Табигый каучук сызыктуу, регулярдуу түзүлүшкө ээ болгон изопрендин полимерии болуп саналат:



Каучуктун түзүлүшү Гарриес тарабынан аныкталган, каучука озонду таасир эткенде озонид алынып, анны ажыратканда левумин алдегиди алынган. Каучуктун молекуласында кош байланыштар болгондуктан, цис-транс изомерлеринин болушу күтүлөт. Мындай изомерия полизопренид полимерлеринде бар экендиги белгилүү болуп, полимердин касиеттеринде байкалган. Каучукту озондоо жана башка методдордун изилдөөсүндө жаратылыш каучугу 95%-изопрен калдыгынан турары белгилүү болду, ал эми жетпеген 5%-тинин составы али белгисиз. Кээ бирлеринин божомолдоосу боюнча башка группалар да кириши мүмкүн дешет.

Чындыгында, каучуктун молекуласы бутакталбаган сызыктуу түзүлүшкө ээ экендиги белгилүү болду. Табигый каучуктун молекуласы негизги түз чынжырда бир аз санда кыска бутактанган абалдары табылган. Ал эми синтездик бутадиен каучугунун молекуласында көп сандаган бирок кыска бутактар кездешет.

Эмне үчүн каучуктун молекуласы сызыктуулугу жагынан целлюлозанын молекуласына окшош, бирок касиеттери боюнча айырмаланышат? Булл эки полимерлердин эң жакшы касиеттери эмнеде? Каучуктун эң жакшы касиети- бул серпилгичтүүлүгү, ал эми булл касиет целлюлозада бир аз гана бар. Көчүлүк катуу телолордо сырттан күч таасир эткенде формасын өзгөртүп, ал эми күчтү алып салганда, тело мурдагы калыбына келет. Ар түрдүү

телолордун серпилгич деформациясы менен мүнөздөлүшү серпилгичтиктин модулу деп аталат. Кристалл абалындагы катуу телолорго сырттан күч таасир эткенде кристаллдык торчодогу иондордун күчүнөн жогорураак күч таасир эткенде кристаллдык заттын деформациясы пайда болот, күчтү алып калганда кристаллдык зат мурдагы калыбына келет. Ал эми каучуктун молекуласындагы серпилгичтик такыр башкача.

1926 жылы бул касиетти түшүндүрүү үчүн Велиш Кун жана Мейерлер гипотеза сунуш кылышкан. Бул гипотеза боюнча созулган каучуктун кайра тартылышы молекулалар ортосундагы тартылуу күчү эмес жылуулук кыймылы. Жипче абалындагы жаткан молекуланы созгондо молекулада атомдордун иреттелиши пайда болот, бул иреттелиш аздыр-көптүр бири- бирине параллелдүү абалда болот. Ал эми макромолекулага таасир эткен сырткы күчтү алып салганда, жылуулук кыймылынын таасиринде молекулада мурдагы абалына кайтып келүү аракетинин таасиринде бир аз иреттелбеген форма келип чыгат. Молекула тартылуу абалында мурдагы абалына толук келиши үчүн молекула ийилчээк жана жумшак болушу керек. Молекулалардын тартылуу убагында молекулалар ортосундагы күчтөр өтө көп эмес да, өтө аз эмес болуш керек. Эгерде молекулалар ортосундагы күчтөр өтө аз болсо, молекулалар бири- биринен үзүлгөн абалда болоор эле, эгерде молекулалардын арасында күчтөр көп болсо, молекуланын тартылышы аз болот.

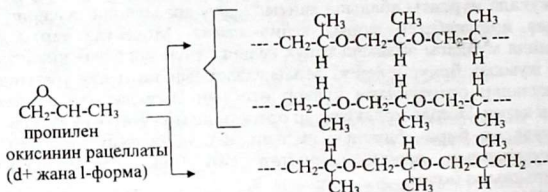
Жогоруда айтылгандардын негизинде вулканизация процессин түшүнүктүү. Чийки, вулканизацияланбаган каучуктун серпилгичтиги көп эмес. Бир аз температураны жогорулатууда каучуктун серпилгичтиги жогорулайт. Вулканизация процессинде жип сыяктуу молекуланын арасында күкүрт атомдору менен «тигүү» процесси жүрөт. Натыйжада, каучуктун молекуласындагы серпилгич атомдору жогорулайт, андан ары вулканизациялоодо күкүрттүк көпүрөлөрдүн саны өсүп молекуланы кыймылсыз абалга алып келет. Мына, акырында каучук катуу серпилгич эмес эбонит пайда болот. Толтургучтар молекулалар ортосундагы аракеттерди күчөтүп байланыштардын бекемдигин арттырат. Пластификаторлор тескерисинче, макромолекулалардын кыймылдуулугун күчөтөт.

1.8. Стереорегулярдык полимерлер

XX-кылымдын 40-жылдарында теориялык жана практикалык жактан абдан манилүү болгон стереоспецификалык полимерлерди синтездөө, башкача айтканда, белгилүү химиялык түзүлүштөгү

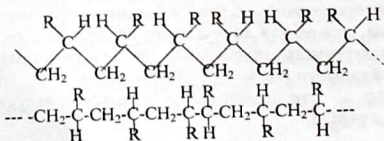
полимер эмес, белгилүү мейкиндиктеги формасы болгон полимерди синтездөө жолдору ачылды. Стереорегулярдуу полимерлер түзүлүшү боюнча иреттелбеген полимерлерден жумшаруу температурасы жана механикалык касиеттери боюнча кескин айырмаланган. Стереоспецификалык методу боюнча полимеризация реакциясында жогорку сапаттагы стиролду, пропиленди ж.б. пластикалык материалдар синтезделип алынды. Негизинен эки стереоспецификалык полимеризация реакциясына бөлүшөт. Полимеризациянын биринчи тибине, баштапкы мономерде стереоизомери болгон, башкача айтканда, молекуласында ассиметриялык углерод атому болгон мономер менен реакция жүргүзүүнү аташат. Мындай стереоспецификалык полимеризация реакциясына пропилендин окиси мисал болот.

Стереоспецификалык полимеризация

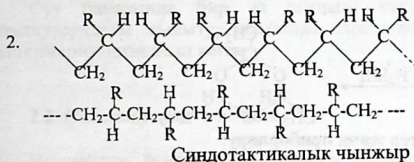


Кадимки полимеризация

Винил мономеринин полимеризацияланышында ар бир звенодо ассиметриялык углерод атому пайда болот. Реакциянын жүрүшүндө ассиметриялык углерод атомунун конфигурациясы эркин, иреттелбеген абалда болот, бул убакта полимеризация стереоспецификалык эмес, а полимер атактикалык деп аталат:

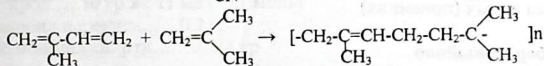
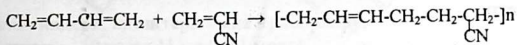


Стереоспецификалык полимеризацияда винил мономеринин конфигурациясында пайда болгон ассиметриялык углерод атому эки абалда тең изотактикалык чынжырда болсун, синдотактикалык чынжырда болсун иреттелген абалда болот:



Стереоспецификалык полимеризация реакциялары катализаторлордун жардамында гетерогендик жана гомогендик чөйрөлөрдө жүргүзүлөт. Катализаторлорго $TiCl_4$, $(C_2H_5)Al$, Cr_2O_3 , Mo , V_2O_5 , Al_2O_3 менен бирге колдонулат.

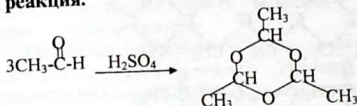
Азыркы заманбап стереорегулярдуу полимерлерге стереосополимерлер кирет, мисалы: бутадиендин акрилонитрил менен, изопрендин изобутилен менен болгон сополимерлери техникада чоң мааниге ээ болушат:



Жогорку молекулалуу кошулмалардын кээ бир өкүлдөрүнүн синтезделишинин жолдору

2.1. Паральдегид

Негизги реакция:



Реактивдер, идиштер жана приборлору:

- Ацетальдегид...50 гр же 64,0 мл (1,13 моль)
- Хлордуу кальций 10 гр
- Күкүрт кислотасы ($d=1,84\text{г/см}^3$) 0,3 мл же 0,5 гр
- Муз
- Томпок түптүү колба (500 мл)
- Бөлгүч воронка
- Либих муздаткычы
- Вюрц колбасы (50 мл)
- Дефлегматор
- Термометр
- Алонж
- Кабыл алгыч (приемник)

Приборду жыйноо

1. Томпок түптүү (500 мл) колбаны тескери муздаткыч менен туташтырып, суу баясына жайгаштырышат.
2. Вюрцтун 50 мл колбанын дефлегматор термометр жана муздаткыч алонжу менен туташтырып, алонждун учун кабыл алгычка (приемнике) киргизип коюшат.

Синтездин аткарылышы:

Сыйымдуулугу 500 мл болгон томпок түптүү колбага жаңыдан буулантып алынган 64 мл ацетальдегидди куюшат. Колбаны муздуу суу менен жана муздаткыч аркылуу өтүп турган суу менен муздатап, үстү жагынан 0,3 мл күкүрт кислотасын куюшат. Полимеризация реакциясы экзотермикалык реакция болгондуктан колбадагы аралашма кайнай баштайт. Реакция аяктагандан кийин колбадагы

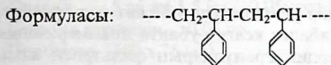
аралашманы бөлгүч воронкага куюп, аны бир нече жолу суу менен жуушуп, хлорид кальцийдин астында кургатышат. Андан кийин 2-прибордун жардамында паральдегидди 122-124°C буулантат. Паральдегиддин чыгышы ≈37 гр. Паральдегид мүнөздүү жыты бар, сууда начар эриген, спиртте, эфирде жакшы эриген суюк зат.

Өзгөчөлөнгөн реакциясы.

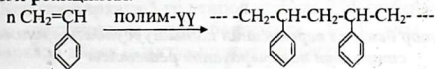
Суу баясында бир аз сандагы күкүрт кислотасынын катышуусундагы жылытуу убагында паральдегид ацетальдегидке деполимеризацияланып кетет.

2.2. Полистиролдун алынышы

Инициатор бензоил перексинин катышуусунда стиролдун суспензиялык полимеризация реакциясы жана эмульгатору поливинил спирт.



Негизги реакциясы:



Реактивдери, идиштери жана приборлору:

Стирол10 гр же 11 мл (≈0,1 моль)

Бензоил перекиси.....0,2 гр

Поливинил спирти.....0,234 гр

Реактор

Аралаштыргыч

Тескери муздаткыч

Термометр

Бюхнер воронкасы

Бунзен колбасы

Сактагыч склянка

Приборду жыйноо:

1. Механикалык аралаштыргыч жана тескери муздаткыч менен жабдылган реакторду суу баясына орнотуп, термометрди салып коет.
2. Соргуч прибор.
Синтездин аткарылышы
Реакторго 0,234 гр поливинил спиртин 60 мл суу жана жаңы буулантып алынган 10 гр стирол, 0,2 гр бензоил перекисинин аралашмасын салышат.

Эскертүү: Стирол комнаттык температурада полимеризацияланып кетүүсү мүмкүн, андыктан аны сактоодо жана транспортировкалоодо ага ингибитор катарында гидрохинон кошуп коюшат, ал эми полимеризация мезгилинде аны жууп жиберилет.

Реакцияны өтө этияттык менен соргуч шкафта жүргүзүү керек, себеби бензоил перекиси жарылгыч зат болуп саналат!

Реакторду суу баясына жайгаштырып, аралаштыргычты иштетип, 80°C та полимеризация реакциясын 4-5 саат жүргүзүшөт. Полимердин гранулдары кату абалга келген убакта полимеризация реакциясын токтотуп, полимердин гранулдарын филтрлеп алып жуушуп, филтр кагазында кургатышат.

2.3. Инициатор бензоил перекисинин катышуусундагы эритмедеги стиролдун полимеризация реакциясы

Реактивдер, идиштер жана приборлор:

Стирол20 гр же 2,2 мл (=0,2 моль)
 Бензоил перекиси0,4 гр
 Бензол20 гр же 22,5 мл
 Петролейный эфири
 Томпок түптүү 150 мл колба
 Либих муздаткычы
 Фарфор кесеси
 Термометр

Приборду жыйноо

Сыйымдуулугу 150 мл болгон томпок түптүү колбаны тескери муздаткыч жана термометр менен туташтырып, суу баясына орноштурат.

Синтездин аткарылышы.

Сыйымдуулугу 150 мл болгон томпок түптүү колбага 20 гр жаңы буулантып алынган стиролду жана 0,4 гр бензоил перекисин салып, ага 20 гр бензолду кошушат. Колбаны 90-95 °С та суу баясында 4 саат жылытышат. Полимеризация реакциясы аяктагандан кийин колбаны муздатып, полимерди фарфор кесесине куюп, ага петролейный эфирди кошушат. Эриткичти полимерден бөлүп алып, полимерди 80°С та вакуум- кургатуучу шкафта кургатышат.

2.4. Блоктук полимеризация методу менен полистиролду синтездөө

Реактивдер, идиштер жана приборлор.

Стирол.....5 го же 5,5 мл (=0,05моль)
Бензоил перекиси ...0,05 гр
Пробирка (150 x 75 мл)

Кең пробиркага 5 гр стиролду жана 0,05 гр бензоил перекисин салып, пробирканы суу баясында 1-1,5 саат жылытышат. Пробиркада айнек сыяктуу полимер алынат.

Акырын! Бензоил перекиси жарылгыч зат.

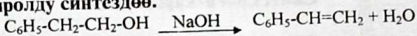
Полистирол ыштуу жалын менен жеңил күйүүчү зат болуп саналат. Полистирол диоксанда, бензолдо, төрт хлордуу углероддо жакшы эрийт, спиртте, эфирде эрибейт, ацетондо көбөт. Полистиролдун молекулалык массасы 30.000- 100.000. Полистирол өнөр жайда электроизоляциялык материалдар, химиялык аппаратуларды жана аккумуляторду коррозияга каршы каптагыч материалдар катарында колдонушат, жана ошондой эле үй предметтери үчүн фармацевтикалык препараттар үчүн идиштер катарында кеңири колдонулат.

Өзгөчөлөнгөн реакциялар.

Полистиролду 300°С кА чейин жылытканда деполимеризация реакциясы жүрүп кетет.

2.5. Полистирол

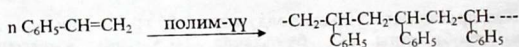
а) Стиролду синтездөө.



В-фенилэтил спирт.....30,5 г
 Натрий жегичи..... 10г
 Же калий жегичи..... 14 г

Сыйымдуулугу 100 мл болгон перегонный колбага 30,5 фенилэтил спиртин жана 10 г балкытып эритилген натрий жегичин же 14 г калий жегичин салышып, көз айнек аркылуу байкап турушат. Жылуулук бөлүнүп чыкканын байкашып, колбаны акырындык менен жылыта башташат. Жылытууну газ көбүкчөлөрү бөлүнүп чыгып аралашма эки катмар болуп бөлүнгөнгө чейин улантышат. Андан кийин аралашманы акырындык менен буулантат башташат. Акырында 140-160°C да стирол бууланат. Бууланганда дистилляты суусуз CaCl₂ менен кургатышат. Чыгышы- 20 г. Эскертүү. Стирол (фенилэтилен) 145-146°C кайнайт.

б) Полистиролдун синтезделиши.



Стирол20 г
 Бензоил перекиси....0,2 г

Сыйымдуулугу (150x25 мл) болгон пробиркага 20 г стиролду, 0,2 г бензоил перекисин салып, пробирканы суу баясында 1-1,5 саат жылытышат. Бул убакытта полимеризация реакциясы аяктап, айнек сыяктуу полимер- полистирол алынат.

Эскертүү №1. стиролдун полимеризация реакциясынын жүргүзүүдө абдан этият болу керек, себеби реакция абдан «бурно» жүрөт.

Эскертүү №2. полистирол бензолдо жана диоксанда эрийт. Полистиролду спирт менен чөктүрүп алышат.

в) Стиролдун эмульсиялык полимеризация реакциясы.

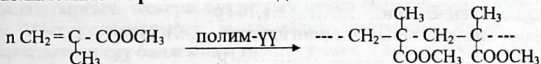
Стирол10 г
 Бензоил перекиси...0,05-0,1 г
 3-4%- түү олеат аммоний эритмеси

Сыйымдуулугу 50 мл болгон эки ооздуу түбү томпок колбаны тескери муздаткыч жана механикалык аралаштыргыч менен жабдып, ичине 10 г стирол, 0,05-0,1 г бензоил перекисин жана 10 мл

эмульгатор салып, колбаны суу банясында 45-50 °С жылытуу менен 8 саат аралаштырышат. Эмульсиялык полимеризация реакциясы аяктагандан кийин реакциялык аралашма- латексди стаканга куюп, анны суюлтулган уксус кислотасы менен коагуляциялап полимерди чөктүрүшөт. Полимердин чөкмөсүн фильтрлеп алып абада кургатышат.

2.6. Полиметилметакрилат

а) Полиметиметакрилатты синтездөө..



Метакрил кислотасынын метил эфири.....10 г

Бензоил перекиси.....0,01-0,02 г

Кайноо температурасы 100-102 °С болгон метакрил кислотасынын метил эфири 10 гр сыйымдуулугу (150 x 25 мм) болгон кең пробиркага 10-20 млг бензоил перекисин салып, пробирканын оозун пробка менен абдан бекем эмес абалда бекитип суу банясында жылытышат. Пробиркадагы зат 20-25 минутадан кийин суюктук түссүз катуу абалындагы полимерге айланат.

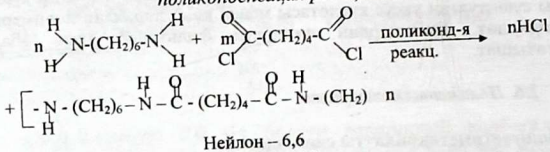
б) Метилметакрилаттын эмульсиялык полимеризация реакциясы.

Сыйымдуулугу 250 мл болгон тескери муздаткыч жана механикалык аралаштыргыч менен жабылган үч ооздуу томпок колбада 1 гр аммоний персульфатын 100 мл дистирленген сууда эритишет. Колбаны 80°С га чейин жылытылган суу банясына орнотушат. Ушул температурада колбага тамчылаткыч воронка аркылуу 10 гр метакрил кислотасынын метил эфири аралаштыруу менен кошушат. Аралаштырууну жылытуу менен 4-6 саат улантышат. Пайда болгон полимерди Бюхнердин воронкасында фильтрлеп алып абада кургатып таразада таргышат.

Эскертүү №1. Эгерде керек болуп калса аралашмага 10%-түү NaCl дун эритмесин кошушат.

Эскертүү №2. Эгерде полимердин коагуляциясы үчүн NaCl дун эритмеси колдонулса, анда чөкмөнү хлор-ионунун жок болгонго чейин полимердин чөкмөсүн жуушат.

Нейлон - 6,6 (аралашпаган эки фазанын тийишкен жериндеги поликонденсация реакциясы)

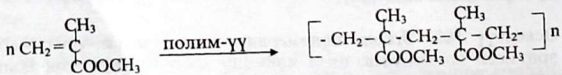


- Гексаметилендиамин.....1,16 гр
- Адилин кислотасынын хлорангидриди.....1,83 гр
- Бензол10 гр
- 10%-түү ацетат натрийдин же көмүр кычкыл натрийдин эритмеси.....10 мл

Сыйымдуулугу 50 мл диаметри 5-6 см болгон кичине стаканга же фарфор чашкасына 1,16 гр Гексаметилендиаминдин эритмесине 10 мл 10%-түү натрий ацетатынын же соданын суудагы эритмесин кошушат. Андан кийин акырындык менен стакандын ткапталы аркылуу 1,83 гр Адилин кислотасынын хлорангидридинин 10 мл бензолдогу эритмесин кошушат. Аралашпаган эки суюктуктун тийишкен аралыгында поликонденсат- полимердик пленка пайда болот, анны айнек таякчасы аркылуу шиштирип алып, аралашмадан тартып чыгарып алышат. Реакцияда пайда болгон нейлонду эритмеден чыгарып алып, анны бир нече суу менен жууп абада кургатышат. Чыгышы- 2 гр.

Эскертүү №1. Гексаметилендиаминдин суудагы эритмесинде эсептелген сандагы NOOH ты колдонсо болот, себеби реакцияда бөлүнүп чыккан HCl-ду байланыштыруу максатында. Бирок пайда болгон нейлон пленкасы морт абалда алынат.

2.7.. Инициатор персульфат аммонийдин катышуусунда метилметакрилаттын эмульсиялык полимеризация реакциясы



- Метил метакрилат10 гр

(жаңы буулантылган)

(10,6 мл)

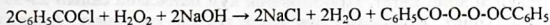
Персульфат аммоний.....1 гр
түбү томпок үч ооздуу колба (300 мл)
механикалык аралаштыргыч
тескери муздаткыч
тамчылаткыч воронка
буу берүүчү (паровик)

Түбү томпок үч ооздуу колбаны (300 мл) механикалык аралаштыргыч, тескери муздаткыч менен бириктирип, колбага 100 мл 1%-түү персульфат аммонийдин эритмесин куюп, 80°C-та жылытылган суу баясына орноштурушат. Тамчылаткыч воронкага 10 гр метилметакрилаты куюп, аралаштыруу менен 80°Cда тамчылатуу менен кошушат. 4-6 саат жылытуудан кийин жылытууну токтотуп, колбага паровиктен пар жиберешет, бул кезде полимердин коагуляциясы жүрөт. Эгерде полимердин коагуляциясы жүрбөсө анда аралашмага бир аз санда 10%-түү NaCl-дун эритмесин кошушат. Полимердин чөкмөсүн Бюхнердин воронкасында фильтрлеп алып, Cl иону жоголгонго чейин NaOH-эритмеси менен бир нече жолу жушуп абада кургатышат, андан кийин таразада тартып, чыгыш (%-тин) аныкташат.

2.8. Метилметакрилаттын полимеризацияланышы

Материалдар: метилметакрилат (жогоруда синтезделип алынган), перекись бензоил (же водород пероксиди 25-30%-түү эритмеси).

Эгерде бензоилдин перекиси жок болуп калса, анны даярдап алса болот. Анны үчүн пробиркада 1 гр Na- металлдын 8 мл сууда эритип, аралашманы 0°C дан- 5°Cка чейин муздатуу керек. Андан кийин аралаштыруу менен 2,5 мл 30%-түү H₂O₂ -ны тамчылатып кошу керек, кийин ага 2 мл хлордуу бензоилди кошу керек. Аралашманы аралаштырууда перекись бензоилдин кристаллдары пайда болот: C₆H₅CO-O-O-COC₆H₅

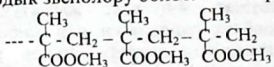


Пайда болгон кристаллды фильтрлеп алып кургатышат. Кургатууда жылытуу колдонулбайт.

Пробиркага 2-3 мл метакрил кислотасынын метил эфири куюп, ага бензоил перекисинин бир-эки кристаллын кошуп, аралаштырат. Пробирканы 80-90°Cта жылытылган суу баясына салып жылытышат. 10-20 минутада жылыткандан кийин аралашма

коюланып илешкээк тарта баштайт, ал эми жылытууну 40-50 минут өткөндөн кийин суюктук абдан коюланып, муздаган кезде тунук айнек сыяктуу катуу массага айланат. Катып калган полимердик массаны пробирканы сындыруу менен алууга туура келет. Полимерди бензолдо жана хлороформдо эригичтигин текшерешет. Эгерде бензоилдин перекиси жок болсо, анын ордуна H_2O_2 -ни колдонсо да болот. Аны үчүн ар бир мономерге 2-3 тамчы H_2O_2 ни кошу керек. Бирок мындай учурда реакция узак убакка созулуп, аралашманы жылытууга туура келет.

Полиметил метакрилат- «плексиглас» же «органикалык айнек» пластмассалардын эң баалуусу болуп саналат. Бул силикаттык башка айнектерге караганда ультракүлгүн нурун абдан жакшы өткөрөт. Полимердин молекулалык массасы- 100.000- 200.000 ге чейин жетет. Молекуласынын составында 1000-2000ге чейин элементардык звенолору болот: чынжырдын түзүлүшү:



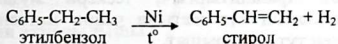
Жылытууда температура 100°C жеткенде полиметилметакрилат жумшара баштайт, ал эми $250-300^\circ\text{C}$ та полимер толук диполимеризацияланып, суюктукка айланат. Сууда полимер эрибестен чөгүп кетет. Полимер бензолдо, хлороформдо көбөт, абдан акырындык менен эрийт бирок толук эмес санда эрийт. Полиметил метакрилат кислотасынын полимерлери техникада ар кандай кошулмалуу пластмассалардын түрлөрүн даярдоодо колдонулат.

2.9. Стиролдун полимеризацияланышы

Материалдар: стирол (полистиролдун деполимеризацияланып алынган стирол колдонулат), бензоилдин перекиси, же суутектин (25-30%түү) пероксиди H_2O_2 .

А. Пробиркага 3-4 мл стирол куюп, ага бензоил перекисинин 1-2 кристаллигин салып чайкашканда бензоил перекиси эрип кетет. Пробирканы кум баясына салып 25-35 минут жылытышат. Аралашма бул кезде тез эле коюланат. Андан кийин пробирканы спиртовканын жалынында кайнатышат, анда реакцияга кирбей калган мономер, пробирканын оозунда ыштуу жалын менен күйөт. Пробирканы муздаткан кезде полистирол айнек сыяктуу пробиркада катып калат, кээде пробирканы сындыруу менен полистиролду пробиркадан чыгарып алышат.

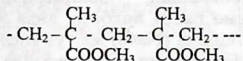
Б. Пробиркадан чыгарып алынган полистиролду жылытуу аркылуу 1-2 мл бензолдо эритишип, эритмени экиге бөлүшөт. Бир бөлүгүн саат айнегинин бетине тамызышат, бензолу учуп (бууланып кеткенден кийин, айнектин бетинде жука тунук пленка пайда болот, ал жеңил эле айнек бетинен сыйрылып алынат. Ал эми полимердин бензолдук экинчи бөлүгүнө 1-2 мл спирт кошушат. Анда эритмеден полимер ак төстөгү чайыр абалында бөлүнөт, ал чайыр башталышында серпилгич келип убакыт өтүү менен серпилгичтигин жоготуп морт порошок абалына чачылып кетет. Стиролду полимеризациялоо реакциясында (А) бензоил перекисинин ордуна водороддун перекисин колдонсо да болот, анны үчүн ар бир миллилитр мономерге 1-2 тамчы H_2O_2 водород перекисин кошуш керек. Мында стиролдун полимеризация реакциясы абдан эле жай жүрөт да аралашманы узакка жылытууга туура келет. Жылытуу кезинде аралашма күчтүү көбүктөнөт, мындай болбосун үчүн аралашманы тез-тез аралаштырып туру керек. Стирол (фенилэтилен) чексиз каныкпаган углеводороддордон болгондуктан кош байланышка мүнөздүү болгон реакцияларды берет. Стиролду техникада этилбензолду $530\text{-}600^\circ\text{C}$ катализатордун катышуусунда дегидрлөө реакциясы аркылуу алышат:



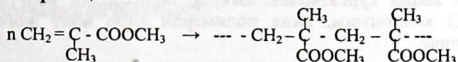
Стирол бензолдо, хлороформдо жакшы эрийт. Полистирол жылуулукка туруктуулугу аз, бирок сууга жана суукка абдан туруктуу келет. Ал жогорку электроизоляциялык касиетке ээ болуп электр өнөр жайларында жана курулуш өнөр жайларында кеңири колдонулат.

2.10. Инициатор персульфат аммонийдин катышуусунда эмульсиялык полимеризация методу менен полиметилметакрилат полимеринин синтезделиши

Формуласы:



Негизги реакциясы:



Реактивдер, идиштер жана приборлор:

Метилметакрилат10 гр же 10,58 мл (=0,1 моль)
Надсернокислый аммоний1 гр
Үч ооздуу томпок түптүү (250 мл) колба
Либих муздаткыч
Тамчылаткыч воронка
Механикалык аралаштыргыч
Термометр
Буу пайда кылуучу аппарат
Бунзен колбасы
Бюхнер колбасы
Сактагыч склянка

Приборду жыйноо:

1. Сыйымдуулугу 250 мл дик үч ооздуу томпок түптүү колбаны тескери муздаткыч, механикалык аралаштыргыч жана тамчылаткыч воронка менен жабдып суу баясына жайлаштырат, суу баясына термометрди салып коюшат.
2. Үч ооздуу томпок түптүү сыйымдуулугу 250 мл колбаны механикалык аралаштыргыч, тескери муздаткыч менен жабдып, колбанын түп жагына чейин жеткен буу берүүчү түтүкчө менен туташтырышат.
3. Буларды соргуч прибор менен да бириктирет.

Синтездин аткарылышы:

Сыйымдуулугу 250 мл болгон үч ооздуу колбага 100 мл дистирленген суу жана 1 гр надсернокислый аммонийди $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ салышат. Колбаны суу баясында 80°C та жылытышат. Бул температурада жакшы аралаштыруу менен тамчылаткыч воронка аркылуу жаңы буулантылган 10 гр метилметакрилаты кошушат. 4-6 саттан кийин жылытууну токтотуп, колбага буу бергич аппараттан эмульсияга буу жиберилип, полимердин коагуляциясы башталганда майла чөкмө пайда болбосо, анда эмульсияга бир аз санда 10%-түү натрий хлордун (NaCl) же туз кислотасын кошушат. Полимердин чөкмөсүн Бюхнердин воронкасында филтрлеп алып, аны жууп абада кургатышат. Эгерде полимердин коагуляциясы үчүн NaCl колдонулса, анда полимерди хлор иону жоголгонго чейин жуушат.

2.11. Инициатор бензол перекисинин жана эмульгатор – буфердик заттардын катышуусунда суспензиялык полимеризация методу боюнча полиметил метакрилатты синтездөө

Реактивдер, идиштер жана приборлор.

Метилметакрилат.....50 гр же 52,9 мл ($\approx 0,5$ моль)
Динатрий фосфат0,85 гр
Мононатрий фосфат....0,05 гр
Бензоил перекиси.....1 гр
Полиметакрилат натрий....1 гр
Сыйымдуулугу 500 мл болгон үч ооздуу томпок түптүү колба
Муздаткыч
Механикалык аралаштыргыч
Термометр
Айнек фильтр

Приборду жыйноо

Сыйымдуулугу 500 мл болгон үч ооздуу томпок түптүү колбаны механикалык аралаштыргыч, тескери муздаткыч жана термометр менен жабдып суу баясына жайгаштырышат.

Синтездин аткарылышы.

Сыйымдуулугу 500 мл болгон үч ооздуу колбага 150 мл сууга 1 гр полиметакрилат натрийдин эритмесин кошуп, ага составы 0,85 гр динатрий фосфат жана 0,05 гр натрий фосфаттан турган буфердик эритмени кошушуп, ага 5 мл суу жана 1 гр бензоил перекисин, жаңы буулантып алынган 50 гр метилметакрилаты куушат. Аралашманы аралаштыруу менен 45 мин $80-82^{\circ}\text{C}$ та жылытышат. Реакция аяктагандан кийин полимердин гранулдарын айнек фильтрде фильтрлеп алып, суу менен жууп, абада кургатышат.

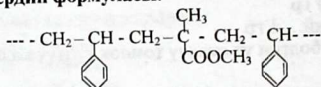
Полиметилметакрилат (плексиглас, органикалык айнек) ацетондо, бензолдо, этилацетатда, диоксанда, уксус кислотада жакшы эрийт, бензинде, эфирде, этилспиртте, төрт хлордуу углероддл жана сууда эрибейт. Полиметилметакрилаттын молекулалык массасы- 100.000- 200.000

Өзгөчөлөнгөн реакциясы

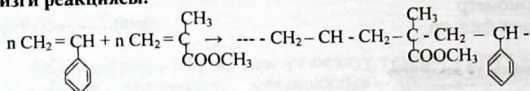
Полиметилметакрилатты 100°C жылыткан кезде жумшара баштайт, температурада 250-300°C га жеткенде полимер толук деполимеризацияланат.

2.12. Стиролдун метилметакрилат менен болгон сополимери

Полимердин формуласы:



Негизги реакциясы:



Реактивдер, идиштер жана приборлор:

Метилметакрилат.....10 гр же 10,58 мл (=0,1 моль)

Стирол50 гр же 55 мл (=0,5 моль)

Надсерникоислый аммоний1,45 гр

Поливинил спирт.....2 гр

Натрий хлор (10%-түү эритме- 100гр)

Үч ооздуу томпок томпок түптүү 500 мл колба

Либих муздаткычы

Тамчылаткыч воронка

Механикалык аралаштыргыч

Термометр

Бюхнер воронкасы

Бунзен колбасы

Сактоочу склянка

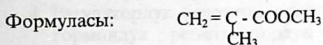
Приборду жыйноо:

1. Үч ооздуу томпок түптүү 500 мл колбаны тескери муздаткыч, механикалык аралаштыргыч жана тамчылаткыч воронка менен жабдып термометр түшүрүлгөн суу баясына жайгаштырышат.
2. Соргуч прибор менен туташтырышат.

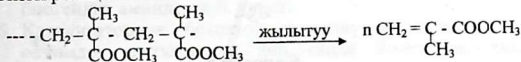
Синтездин аткарылышы:

Сыйымдуулугу 500 мл болгон үч ооздуу колбага 2 гр поливинил спирт жана 240 мл дистирленген суу куюшат. Поливинил спирти реакциялык чөйрөгө эмульгатор катары кошушат. Бул аралашмага инициатор катарында 1,45 гр надсерноокислый аммонийди кошуп, аралашманы 80°C та жылытуу аркылуу составы 50 гр стиролдон жана 10 гр метилметакрилаттан турган аралашманы тамчылаткыч воронка аркылуу колбадагы затка кошушат. Сополимеризация реакциясы 5 саатка созулат. Андан кийин пайда болгон эмульсияны ушул эле температурада 10%-түү натрий хлордун эритмесин кошу менен бузат. Натыйжада сополимердин толук чөкмө болуп чөгүшүнө жетишилет. Колбадагы эмульсияны суу буусу менен иштетүү жолу менен жоготсо да болот. Бир аз тургандан кийин пайда болгон сополимердин чөкмөсүн бюкнер воронкасында фильтрлеп алып, суу менен жууп, абада кургатышат.

2.13. Полиметилметакрилаттан метилметакрилаты алуу. (Деполимеризация реакциясы)



Негизги реакциясы:



Реактиви, идиштери жана приборду:

Полиметилметакрилат.....12,5гр.

Вюрц колбасы (50мл.)

Либих муздаткычы

Аллонж

Кабыл алгыч (приемник)

Термометр

Приборду жыйноо.

1. Сыйымдуулугу 500мл. болгон вюрцтун колбасы муздаткыч менен түз туташтырып, ага алонжду бириктирип, учун кабыл алгычка (приемнике) кошуп аны муздуу сууга салып коюшат.

Синтездин аткарылышы.

Сыйымдуулугу 50 мл болгон Вюрцтун колбасына 12,5 гр майдаланган полиметиметакрилат полимерин салып, спиртовканын жанында жылытышат. Температура 300°C дан жогорулаганда

полимер жумшарып ажырат баштайт. Кабыл агычка суюктуктун тамчылары түшө баштайт. Буулантууну колбада бир аз санда кара калдык калгыча чейин жөргүзүшөт. Метилметакрилат узак убакытка чейин сакталуу үчүн ага 0,1 гр гидрохинон кошушат (ингибитор катарында). Чыгышы 10 гр жакын. Метилметакрилат жагымдуу эфирдик жыты бар суюк зат, сууда жакшы эрийт.

Мономер- метилметакрилат- полимердик зат- полиметилметакрилаттын таштандыларын, алардын сыныктарынан деполимеризация реакциясынын негизинде алынат.

Өзгөчөлөнгөн реакциясы.

Марганец кычкыл калийдин KMnO_4 жана соданын таасиринде метилметакрилат кош байланышка мүнөздүү реакцияны берет. (KMnO_4 - эритмеси түссүздөнүп кетет.)

~3~

Белоктор

Белоктор - булар составы жана молекулаларынын түзүлүшү татаал болгон азоту бар жогорку молекулалуу органикалык заттар. Белоктук заттар- булар составы аминокислоталардан турган, жогорку молекулалуу татаал заттар. Молекуласында бир эле мезгилде эркин карбоксилдик (COO^-) жана (NH_3^+) амингруппасы болгондуктан, алар аминокислоталар сыяктуу амфотердүү электролиттер болушат, кислота жана негиз катары диссоциацияланат. Кычкыл чөйрөдө аниондорду пайда кылат. pH -чөйрөсүнүн белгилүү бир маанисинде белоктун курамында аниондордун жана катиондордун саны бирдей болуп калат да, pH -тын бул өлчөмү ушул тиешелүү белок үчүн изоэлектрикалык чекит деп аталат. Бул абалда белоктор туруксуз келишет жана тез эле чөкмөгө айланат. Ар бир тирүү организмде ар түрдүү кызмат аткаруучу миңдеген белоктук заттар болот. Негизинен белоктор курамына карата жөнөкөй жана татаал болуп экиге бөлүнөт:

1. Жөнөкөй белоктор жалаң гана аминокислоталардан турат.

2. Татаал белоктордун курамы аминокислоталардан жана кошумча белоктон (простетикалык топтон) турат. Простетикалык топтун болушуна карата гемопротеиндер (кошумча тобу- гем), липопротеиндер (липиддер), гликопротеиндер (углеводдор), нуклеопротеиндер (нуклеин кислоталары), фосфопротеиндер (фосфор кислотасы), металлопротеиндер (металлдар) жана башкалар.

Аткарган кызматына карата белоктор төмөнкүдөй бөлүнөт:

1. Структуралык белоктор. Клетка жана ткандардын формасын жана стабилдүүлүгүн кармап турууга жооптуу. Аларга: коллаген, гистон, фосфолипиддер ж.б. кирет.
2. Ташуучу белоктор бул же тигил функционалдык топторду, молекулаларды клеткалык мембрана аркылуу, же клеткадан клеткага, ткандарга ташышат. Аларга: гемоглобин, миоглобин, преальбумин, иондук каналчаларды түзгөн жана интегралдык белоктор ж.б.
3. Коргоочу белоктор негизинен иммундук системанын белоктору- иммуноглобулиндер, антитела ж.б.
4. Регулятордук белоктор клеткада сигналдык заттардын жана гормондук рецепторлордун кызматын аткарат. Аларга: инсулин, соматотропин, простогландиндер, медиаторлор, биогендик аминдер ж.б. кирет.
5. Катализатордук белоктор төмөнкү молекулалуу, орточо өлчөмдө, клеткада эң көп санда болот да, химиялык реакциялардын ылдамдыгын тездетүүчү белоктор, ферменттер деп аталат. Аларга: алкогольдегидрогеназа, глутамин синтетаза ж.б. кирет.
6. Кыймылдаткыч катары актин жана миозин, тропонин, тропомиозин белоктору булчундун жырылып- жазылышын, кыймыл-аракетти ашыруучу белоктор.
7. Гемостатикалык белоктор кандын уюшун регуляциялоочу атайын факторлор.
8. Гендик- регулятордук белоктор гистон белоктору, кычкыл белоктор трансляция процессин регуляциялайт.
9. Запастык белоктор тамак заттарынын кызматын аткаруучу белоктор.

1 г белок ажыраганда 4 к/калл энергия бөлүнөт. Көптөгөн белоктор (Б)сууда, туз эритмелеринде эришет (альбуминдер), 70-80%-түү спирттин эритмесинде эресе проламиндер, кээ бирлери-нейтралдуу туздарда (глабулиндер), үчүнчүлөрү - щелочтордо,

кислоталарда эришет. Молекуласынын узунунун туурасына болгон катышына карата – аксиалдык катышы 10 дон кичине болсо, глобулярдык, 10 дон чоң болсо- фибриллярдык белоктор болуп бөлүнүшөт.

Белоктун белгилүү шарттарда чөгүү касиети аларды аныктоодо кеңири колдонулат. Белоктордун чөгүү процессии кайталануучу жана кайталангыс болуп бөлүнөт. Кайталануучу чөгүү болгондо, белоктун молекуласы терең өзгөрүүгө учурабайт, кайрадан ошол элеэриткичте ээрийт. Буга белокту туз эриткичтери менен чөктүрүп алуу мисал болот. Кайталангыс чөгүү- мында белоктун структурасында манилүү өзгөрүү жүрөт, ал денатурацияланат, гидрофилдүүлүгү жоголот. Мисалы, ысыктуу, оор металлдардын туздарын таасир этүү, кислоталар менен чөктүрүү ж.б. Мына ошентип, белок молекуласынын физикалык, химиялык ж.б. сырткы чөйрөнүн таасиринин өзгөрүшүнүн натыйжасында табигый структурасынын өзгөрүшү денатурация деп аталат.

Белокторду аныктоодо чөктүрүүдөн башка түстүү реакцияларды жүргүзүү жолдору да колдонулат, б.а. белоктун молекуласындагы ар түрдүү химиялык радикалдык топтор (R)-реагенттер менен аракеттенишип, эритменин түсүн өзгөртүшөт. Белоктун касиетин үйрөнүү үчүн ар түрдүү реакцияларды жүргүзүшөт, ал үчүн белоктун эритмелерин даярдап алуу керек.

3.1. 1-жумуш. Белок эритмелерин даярдоо

Керектүү материалдар, идиштер, реактивдер: жумуртка, эт, сүт, ун, стакандар, цилиндр, воронка, пахта, дака (марля), ийнече, айнек таякча, фильтр кагазы, чайкап аралаштыруучу прибор, центрифуга, тараза, пробирка, пипетка, колбалар, дистирленген суу, 10%-түү NaCl- эритмеси, каныккан аммоний сульфатынын $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ эритмеси.

Иштин жүрүшү

а) жумуртка белогунун эритмелерин даярдоо.

Бир жумуртканын агын сарысынан бөлүп алып, анны цилиндрде өлчөйт, чоң стаканга куюп айнек таякча менен жакшылап чалып аралаштырат (гомогенизациялайт). Өлчөнгөн белокко 10 эсе көп дистирленген сууну кошуп, мисалы 22 мл белок болсо- 220 мл дистирленген суу кошулат, аны көбүктөнүп чыкканга чейин чалат, ортосуна пахта коюлган эки катмар даки (марля)

менен эритмени фильтрлейт. Фильтратка сууда эриген альбумин белугу өтөт (I). Чөкмөдө сууда эрибеген глобулин калат. Аны 10%-түү NaCl- эритмесинде эритип, фильтрлейт. Натыйжада тузда эриген глобулиндин (II) эритмеси даяр болот. Алынган таза альбуминдин жана таза глобулиндин эритмесинен тең өлчөмдө алып, аралаштырсак, натыйжада эки эритме (таза альбумин (I) жана таза глобулиндин(II) аралашмасы (III) даярдалат.

б) Этгин белогунун эритмелерин даярдоо.

Тарамыштарынан, майынан ажыратылган 40-50 гр. сулп этти таразада тартып алып, майдалайт. Аны стаканга салып 80-100 мл 10%-түү NaCl эритмесин кошуп аралаштырып, 15-20 минут коюп коет. Эритмени эки катмар марля менен фильтрлеп, андан өткөн кызыл суюктукту булчуң альбумини менен глобулини (III) деп белгилейт.

в) Сүттүн белогунун эритмесин даярдоо.

50 мл сүткө 50 мл каныккан аммонийдин сульфатынын эритмесин кошот. Мында глобулин жана казеин чөкмөгө өтөт. Фильтрден (бүктөлгөн кагаз фильтри) эриген альбумин белугу (IV) өтөт.

г) Өсүмдүктүн белогунун эритмесин даярдоо.

25 гр унду тартып алып, ага 100 мл дистирленген сууну кошуп, атайын чайкап-аралаштырып 1 саат кармашат. Алынган аралашманы бүктөлгөн кагаз фильтри аркылуу фильтрлеп өткөрөт. Өткөн тунук эритмени ундун альбуминдик белугу (V) деп атайбыз.

Текшерүү үчүн суроолор:

1. Белок деген эмне? Белоктор кандай кызмат аткарат?
2. Белоктордун аминокислоталык курамы кандай?
3. Белоктор кандай касиеттерге ээ?
4. Белоктор кандай классификацияланат?
5. Жөнөкөй белок деген эмне? Татаал белок деген эмне?
6. Белоктордун молекулалык массасын аныктоонун кандай жолдору бар?
7. Белоктор эригичтигине карата кандай топторго бөлүнөт?
8. Белокторду изилдөөнүн негизги жолдору кандай?
9. Гомогенизация деген эмне?
10. Фракциялоо деген эмне жана кандай түрлөрү бар?
11. Альбумин жана глобулин деген эмне?

12. Альбумин жана глобулинди белоктордон бөлүп алуунун негизги принциптери?

Белок эритмелеринен белокторду аныктоо

Белок эритмелерин ар түрдүү биологиялык объекттерден бөлүп даярдагандан кийин, ошол эритмеде чындап эле белок молекуласынын бар экендигин түстүү реакциялардын жана чөктүрүүчү реакциялардын жардамы менен аныктоого болот.

3.2. 2-жумуш. Белокторду чөктүрүүчү реакциялар

Белоктор гидрофилдик касиетке ээ болгон, башкача айтканда сууга жакындыгы бар жогорку молекулалуу кошулмалар. Белокторду чөктүрүү үчүн алардын зарядын азайтуучу же белоктун бөлүкчөлөрүнүн гидраттык кабыкчасын бузуучу ар кандай агенттерди пайдаланып, белокторду эритмеде чөктүрбөй кармап туруучу факторлордон ажыратуу керек. Белокторду чөктүрүүчү реакцияларды эки топко бөлүүгө болот:

1. Кайталангыс
2. Кайталануучу болуп.

Мындай реакциялар учурунда чөккөн белоктор терең өзгөрүүлөргө дуушар болушат да, алар мурда өздөрү эриген эриткичтерде эрибей калышат. Мындай учурларда белоктор денатурация болушат. Белоктордун кайталангыс реакцияларына белокторду оор металлдардын туздары, алкалоиддер, минералдык жана органикалык кислоталар менен кайталануу жолу менен чөктүрүүлөр кирет.

Белокторго кайталануучу реакциялар.

Мындай реакциялар учурунда чөккөн белоктор терең өзгөрүүлөргө дуушар болушпайт, ошондуктан пайда болгон белоктун чөкмөсү мурда өздөрү эриген эриткичтерде эришет. Бул учурда белоктордун молекулалары өздөрүнүн алгачкы биологиялык касиеттерин камтыган активдүү касиеттерин жоготушпайт жана белоктордун денатурация болушу байкалбайт.

Белокторго кайталануучу реакцияларга белокторду органикалык эриткичтер (спирт, ацетон) жана нейтралдуу туздар: хлордуу аммоний, хлордуу натрий, күкүрт кычкыл аммонийлердин концентрациялары жогору болгон эритмелери менен чөктүрүү

керек. Суу чөйрөсүндө белоктун бөлүкчөлөрү заряддалган жана гидратталган болот: бул алардын туруктуулугун жогорулатат. Бирок белок эритмесине концентрациясы жогору болгон жогорудагы туздардын эритмесин кошкондо чөйрөдө туздун концентрациясы жогорулай баштайт. Натыйжада белок молекуласы дегидратацияга учурап (суусун жоготуп) гидратташа баштайт да, белоктун молекуласынын суу оболочкалары бузулат жана белоктун заряды адсорбцияланган туздардын иондору менен жоготулат. Бул эки процесстин натыйжасында белок эритмеси туруктуулугун жоготуп, алар бири бири менен чогулуп, чөкмөгө түшөт. Белоктордун бир түрү туздун белгилүү бир концентрациясында чөксө, башка түрү ошол туздун эритмесинин башка концентрациясында чөгөт. Мисалы, глобулиндер альбуминдерге караганда оңой эле чөгүп кетишет.

Демек, белокторду туздардын концентрациясын улам жогорулатып чөктүрсө, анда чөкмөлөрдүн ар бир фракциясында белоктордун башка башка түрлөрү болот.

Керектүү материалдар: идиштер, реактивдер: айнек воронкасы, фильтр кагазы, белок эритмеси, аммоний сульфатынын каныккан эритмеси $(\text{NH}_4)\text{SO}_4$ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ порошугу, 1%-түү жана 10%-түү уксус кислотасынын эритмеси, NaCl - каныккан эритмеси, 10%-түү NaOH эритмеси, концентрацияланган HNO_3 , HCl , H_2SO_4 , CH_3COOH кислоталары, 5%-түү $\text{CCl}_3\text{-COOH}$ кислотасынын эритмеси, 20%-түү CuSO_4 эритмеси, 5%-түү $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ эритмеси, 5%-түү HCl эритмеси, фенолдун каныккан эритмеси, 40%-түү формалин, этил спирти.

а) Белокторду суудагы эритмелеринен туздардын жардамында бөлүп алуу (высаливание).

Высаливание деп белокторду, алардын суудагы эритмелеринен щелочтуу жана щелочтуу эмес жер металлдардын туздарынын жардамы менен бөлүп алуу процесси аталат. Мисалы, NaCl , MgSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, Na_2SO_4 - туздарынын эритмелеринин жардамында бөлүп алуулар мисал боло алат.

Иштин жүрүшү:

Пробиркага 1-1,5 мл белоктун таза эритмесин алып, ага тең өлчөмдө $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ каныккан эритмесин кошушат. Аралаштырганда альбумин ээрип, глобулиндин чөкмөсү пайда болот. Аны кургак кагаз фильтр аркылуу фильтрлейт. Натыйжада эриген альбумин фильтрден өтөт, глобулин фильтрде калат. Фильтратты экиге бөлүп биринчи пробирканы ысытышат: мында

эриген альбуминдер чөкмөгө түшүп, эритме бозоро түшөт. Экинчи пробиркага $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ порошогун каныкканга чейин кошушат. Мында альбумин чөкмөгө түшөт. Аны фильтрлеп бөлүп алса болот. Эгерде альбуминдин чөкмөсү түшкөн пробиркага суу кошсок, анда чөкмөнүн эрип кеткенин байкайбыз, демек туздар менен чөктүрүү кайталануучу процесс.

б) Ысыгуу менен белокторду чөктүрүү- иритүү.

Белоктордун көпчүлүгү ысытканда денатурацияга дуушар болушат. Мунун натыйжасында белок молекуласы өзүнүн негизги касиеттеринен ажырашат жана алрдын эригичтиги төмөндөйт. Белокторду ысытып чөктүрүүдө ошол эле чөйрөдө водород иондорунун концентрациясы жана туздардын болушу маанилүү ролду ойнойт. Белоктордун тез жана толук чөгүшү алардын изоэлектрикалык точкасында жүрөт. Изоэлектрдик точка деп белоктордун оң жана терс заряддары бирдей санда болуп, белоктор нейтралдуу молекула түрүндө болгон учурлар болот. Мындай абал чөйрөнүн рН чөйрөсү белгилүү бир чоңдукка ээ болгондо кездешет. Белоктор мына ошондой жогоруда айтылган абалына туура келген ошол чөйрөнүн рН чөйрөсүнүн чоңдугу ошол белоктун изоэлектрдик точкасы деп аталат.

Эритмедеги водород иондорунун концентрациясы башкача болгондо, ошол эритмедеги белоктордун оң жана терс иондору бирдей санда болбойт. Белоктордун эритмеси ошол белоктун изоэлектрдик точкасында өтө эле туруксуз болот да, жеңил эле чөкмөнү пайда кылат. Көпчүлүк белоктордун изоэлектрдик точкасы кычкыл чөйрөгө жакыныраак болот, кээ бир белоктордуку щелочтууга жакын болот. Белоктордун изоэлектрдик точкасын аныкташ үчүн ошол белок тез жана толук чөккөн эритмесинин чөйрөсүн аныкташ керек.

Иштин жүрүшү:

Беш пробирка алып, алардын ар бирине 2 мл ден белок эритмесин куюшат.

1. биринчи пробирканы ысытышат. Чөкмө өтө тез, эритме кайнагыча эле пайда болот.
2. экинчи пробиркага бир тамы 1%-түү уксус кислотасын кошуп ысытышат. Кычкылдануу менен рН чөйрөсү изоэлектрдик точкага жакындайт. Ак чөкмө пайда болот.
3. үчүнчү пробиркага 0,5 мл 10%-түү уксус кислотасын кошуп ысытышат, бирок кайнатса да чөкмө түшпөйт.

4. төртүнчү пробиркага 0,5 мл 10%-түү уксус кислотасын жана бир нече тамчы NaCl каныккан эритмесин кошуп ысытышат. Ак чөкмө пайда болот.
5. бешинчи пробиркага 0,5 мл 10%-түү NaOH эритмесин кошуп ысытышат. Ал кайнаса да чөкмө пайда болбойт. Ысытуу менен белоктун чөгүүсү бардык белокторго тиешелүү. Начар кычкыл чөйрөдө белоктор тез чөгүшөт (2), өтө кычкыл (3) жана щелочтуу (5) чөйрөдө белоктор чөкпөйт.

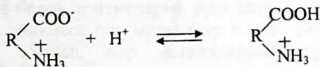
Белоктор амфотердүү электролиттер, ошондуктан кислоталар жана негиздер сыяктуу диссоциацияланышат. Аминокислоталардын курамындагы аминдик жана карбоксилдик топтордун жайгашуусун шарттуу түрдө төмөнкүдөй көрсөтсө болот:



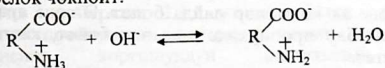
Суулуу чөйрөдө, айрыкча изoeлектрдик точкада (2) жакын жерде белоктун молекуласы нейтралдуу биполярдуу ион түрүндө болот:



Кычкыл чөйрөдө (3) белоктун карбоксилдик топ боюнча диссоциациясы төмөндөйт жана белок оң (+) зарядка ээ болуп, эритмеде кайнаса да кала берет.



Щелочтуу чөйрөдө (5) аминокислоталардын аминогруппа боюнча диссоциациясы төмөндөйт, молекула терс (-) зарядка ээ болуп белок чөкпөйт.



Чөйрөгө нейтралдуу туздарды кошу менен NaCl, (NH₄)₂SO₄ белоктун ирүүсү тездейт (4). Себеби белоктун молекуласы дегидратацияланат.

Ысытуу менен чөктүрүү белокту кайталанбоочу денатурацияга алып келет. Ысытуу менен чөктүрүүнүн жыйынтыктарын төмөнкү таблицка түшүрүү менен салыштырышат:

Таблица 1.

№	Пробалардын курамы	Натыйжасы	Жыйынтыгы
1а	Белок эритмеси (кайнагыча ысыйт)		
б	Белок эритмеси + 1% CH_3COOH (ысытат)		
в	Белок эритмеси + 10% CH_3COOH (ысытат)		
г	Белок эритмеси + 10% CH_3COOH + NaCl (ысытат)		
д	Белок эритмеси + 10% NaOH (ысытат)		

в) Белокторду концентрацияланган минералдык кислоталар менен чөктүрүү.

Белокторго азот, күкүрт, туз кислоталарын таасир этсе, белок молекулалары чөкмөгө түшөт. Бул белоктордун денатурация болушу жана комплекстик туздардын пайда болушу менен түшүндүрүлөт. Ортофосфор кислотасынын таасири чөкмөнү пайда кылбайт. күкүрт жана туз кислоталары ашыкча санда болсо, денатурация болгон белоктун чөкмөсү эрип кетет. Азот кислотасы ашыкча болгондо белоктун чөкмөсү эрибейт. Азот кислотасынын мындай касиети клиникалык изилдөөлөрдө сийдиктин курамында белокторду аныктоодо кеңири колдонулат.

Иштин жүрүшү:

Үч пробиркага 1-2 мл ден каныккан азот, күкүрт, туз кислоталарынан куюп пробиркаларда эңкейтип бир четине акырындык менен 0,5 мл белок эритмесинен кошушат. Эки суюктук тийишкен жерде ак чөкмөлөр пайда болот. Эгерде аралаштырсак азот кислотасы бар пробиркада чөкмө көбөйөт, калган экөөндө чөкмө эрип кетет.

г) Органикалык кислоталар менен белокторду чөктүрүү.

Органикалык кислоталардан трихлор-уксус кислотасы, сульфосалицил кислоталары белокторго өтө сезгич келет жана чөктүрүүгө өтө активдүү таасир этүүчү реактивдер болуп саналат. Булар белокторду кайталангыс чөгүүгө алып келет. Трихлор-уксус кислотасы белокторду гана чөктүрөт. Ал эми белоктордун ажыроо

продуктыларын жана аминокислоталарды чөктүрбөйт. Ошондуктан, трихлор уксус кислотасын, мисалы, кандын белокторун жогорку молекулалуу пептиттерден, аминокислоталардан ажыратып, бөлүп алууда колдонсо болот. Сульфосалицил кислотасы клиникада сийдиктин жана биологиялык суюктуктардын курамында белокторду аныктоодо колдонулат. Ал белокторду жана жогорку молекулалуу полипептиттердин ажыроо продуктыларын чөктүрөт.

Иштин жүрүшү:

Эки пробиркага 2-3 мл ден белок эритмесинен куюшат. Биринчи пробиркага бир нече тамчы 5%-түү трихлор уксус кислотасы, экинчисине бир нече тамчы 20%-түү сульфосалицил кислотасынын эритмесин кошушат. Экөөндө тең ак чөкмө түшөт.

д) Оор металлдардын туздары менен белокторду чөктүрүү.

Белок эритмесине оор металлдардын- жездин, күмүштүн, сымаштын, коргошундун туздарын таасир эткенде, белок молекуласы денатурацияга дуушар болот. Башкача айтканда, оор металлдар белок молекуласына адсорбцияланып, эрибей турган комплекстерди пайда кылат. Натыйжада белок чөкмөгө түшөт. Белоктордун оор металлдар менен байланыша ала турган мындай касиети медицинада, ветеринарияда кеңири колдонулат. Адамдар жана жаныбарлар оор металлдардын туздары менен ууланган учурда белок эритмелерин ууга каршы зат катарында колдонушат. Белок эритмеси оор металлдар менен эрибей турган комплекстерди пайда кылып, оор металлдардын организмге сиңирилишине тоскоолдук кылат.

Иштин жүрүшү:

Эки пробиркага 1-1,5 мл ден белок эритмесин куюшат. Биринчи пробиркага акырындык менен жездин сульфатынан, экинчисине коргошундун ацетатынын эритмелеринен тамчылатышат. Иримтил булла сымал чөкмө пайда болот. (жездин тузу көгүш түстөгү, коргошундун тузу ак түстөгү чөкмөнү пайда кылат).

е) белокторду фенол жана формалин менен чөктүрүү.

Эки пробиркага 1-2 мл ден белок эритмесинен куюп, биринчи пробиркага 1-2 мл фенолдун суудагы каныккан эритмесинен,

экинчисине 1-2 мл формалиндин эритмесинен кошушат. Экөөндө тең ак чөкмө пайда болот. Фенолдун таасиринен чөкмө тез эле түшөт.

ж) Белокторду спирттер менен чөктүрүү.

Органикалык эриткичтерден спирт, ацетон белокторго таасир этсе, белок эрибестен чөкмөгө түшөт. Мында спирттин кошулушу менен белок молекуласы денатурацияга учурап, туруктуулугун жоготуп чөкмөгө түшөт.

Иштин жүрүшү:

Пробиркага 1-1,5 мл белок эритмесинен куюп, ага NaCl кристаллдарын кошот. Анын үстүнө акырындык менен 5-6 мл этил спиртинен куюп кату чайкайт. Бир нече убакыттан кийин майда чөкмө түшөт.

3.3. 3-жумуш. Белокторго түстүү реакциялар

Бир катар химиялык заттар белок молекуласы менен (белок молекуласынын курамындагы тигил же бул аминокислотасы, спецификалык топтор, пептиддик байланыш) өз ара аракеттенишип реакцияга киргенде ар кандай түскө ээ болгонпродуктыларды пайда кылышат. Мындай реакциялар изилденип жаткан обьектте белоктун бар же жок экендигин билүү үчүн, ал эми бар болсо анда ал кандай санда экендигин аныкташ үчүн колдонулат. Бул түстүү реакциялардын жардамы менен белоктун курамында болгон ар кандай аминокислоталарды да аныктоого болот. Изилденип жаткан обьектте белоктун бар же жок экендигин аныктоо белокторду сапаттык аныктоо деп аталат. Бардык эле белоктор менен жүргүзүүгө мүмкүн болгон реакциялар бар. Мындай реакцияларга биурет реакциясы, нингидриндик реакциялар мисал боло алат. Мындан башка белоктун курамында белгилүү бир аминокислотасы бар болгондо гана түстүү реакцияларды берүүчү спецификалык реакциялар да бар. Мындай реакцияларга Адамкевич реакциясы, Милон реакциясы, Фолдун реакциясы, нитропруссидик реакциялар мисал боло алат. Аминокислоталарды белок эритмелеринен гана аныктабастан жогорудагы реакциялардын жардамы менен аминокислоталардын таза эритмелеринен да аныктоого болот.

Керектүү материалдар, идиштер, реактивдер:

Белок эритмелери, концентрацияланган азот, күкүрт, туз, уксус кислоталары, 10%-түү NaOH, 1%-түү CuSO₄ эритмеси, суюлтулбаган белок, 30%-түү NaOH эритмеси, 10%-түү Pb (CH₃COO)₂ эритмеси, натрий нитропруссидинин эритмеси, 0,1%-түү нингидриндин эритмеси, 25%-түү NH₄OH эритмеси, 25%-түү аммиак эритмеси.

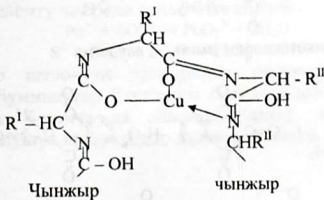
а) Биурет реакциясы.

Щелочтуу чөйрөдө жездин туздарынын катышуусу менен белоктордун эритмелери ошол белоктун молекуласындагы пептидик байланыштардын санына жараша кызгылт-көгүш түстөн сыя-көгүш түскө чейин боелушат. Мындай реакциялар бардык эле белокторго экиден кем эмес пептидик байланышы бар болгон белоктордун гидролизи аягына чейин толук жүрбөгөндө пайда болуучу продуктыларга- пептондорго жана полипептиддерге мүнөздүү. Биурет реакциясы щелочтук чөйрөдө күкүрт кычкыл жез менен ар кандай түскө боелгон комплексттерди пайда кылуучу боектордо болгон пептидик байланышка байланыштуу болот.

Иштин жүрүшү:

1-2 мл белок эритмесине эки эсе көп 30%-түү NaOH эритмесин кошуп аралаштырып, 2-3 тамчы 1%-түү CuSO₄ эритмесинен тамчылатышат. Кайрадан аралаштырышат. Мында сыя-көгүш түс пайда болот. Эгерде белок аз болсо, белок менен жегичтин аралашмасына 1 мл 1%-түү CuSO₄ эритмесинен акырын кошуп катмарлантуу керек.

Ошондо экөөнүн чек арасында сыя-көгүш шакекче пайда болот.



б) Нингидриндик реакция.

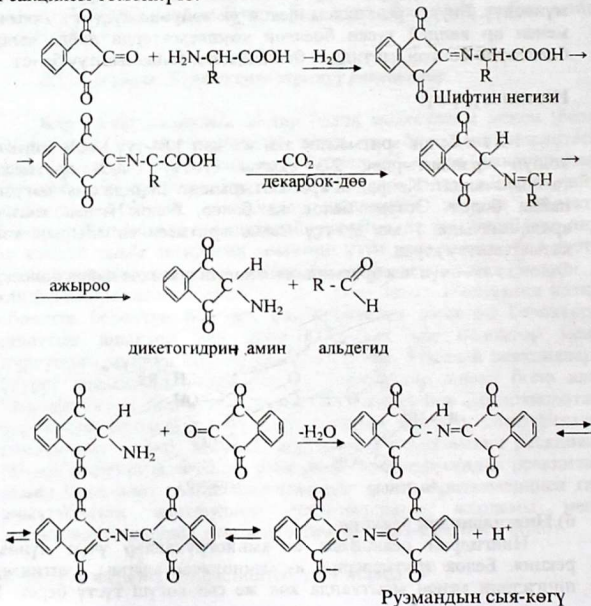
Нингидрин реакциясы α-аминогруппалар үчүн мүнөздүү реакция. Белок эритмелерин, α-аминокислоталарды, пептиддерди нингидрин менен ысытканда көк же сыя-көгүш түстү берет. Бул

реакцияда α -аминокислоталар нингидрин менен реакцияга кирип, сууну бөлүп чыгаруу менен Шиффово негизин пайда кылат. Ал андан ары кайра топтоштуруу реакциясына катышып, декарбиксилденип дикетогидрин амин жана альдегидке ажырайт. Андан ары дикетогидринамин нингидриндин дагы бир молекуласы менен конденсацияланат, пайда болгон кошулма энолдонуп түс берүүчү формага өтөт. Ал Руэмандын сыя-көгү деп аталат.

Иштин жүрүшү:

1 мл белок эритмесине 3-4 тамчы 1%-түү нингидриндин (95%-түү ацетондогу) эритмесинен тамчылатышат. Аны аралаштырып спиртовкада бир нече минут жылытышат. Мында мала-кызыл түс пайда болот. Бул эритме акырындык менен сыя-көк түскө өтөт. Бул эритмеде α -аминокислоталардын бар экендигин билдирет.

Реакциясы төмөнкүчө:



в) Нитропруссидик реакция.

Пробиркага 3 мл белок эритмесин куюп, ага тең өлчөмдө $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ эритмесин жана 2-3 тамчы 5%-түү натрий нитропруссиди кошулат. Андан кийин аммиак эритмесинин бир нече тамчысы менен чөйрөнү щелочтондурат. Эгерде белокто цистеин болсо пурпур түс пайда болот.

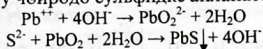
г) Адамкевичтин реакциясы.

Адамкевич реакциясы белоктун курамында триптофандын бар экендигин көрсөтүүчү реакция.

Иштин жүрүшү:

Пробиркага бир нече тамчы суюлтулбаган белок алып, ага 2 мл муздуу уксус кислотасын кошушат. Анда бир аз глиоксиль кислотасы бар. Аралашмада пайда болгон чөкмө эрип кеткенге чейин акырындык менен жылытышат. Кийин пробирканы муздатып, энкейтип пробирканын четинен 1 мл концентрацияланган күкүрт кислотасы акырын аралаштырылбай кошулат. Бир аз тургандан кийин эки суюктуктун чек арасында сыякөгүш шакекче пайда болот. Бул эритмеде триптофан концентрацияланган күкүрт кислотасынын таасири астында глиоксиль кислотасынан бөлүнгөн формальдегид менен конденсацияланат.

Белоктун молекуласы цистин же цистеинден турса, бул аминокислоталар акырындык менен ажыралып, күкүрттү водородко, щелочту чөйрөдө сульфидке айланат.



Белоктор щелочтун таасиринде щелочтук альбуминатка айланат. Альбуминаттар баштапкы белоктордон составы боюнча да касиеттери боюнча да айырмаланышат. Алар кислоталык касиетке ээ болушуп щелочтордо да кислоталарда да жеңил эришет.

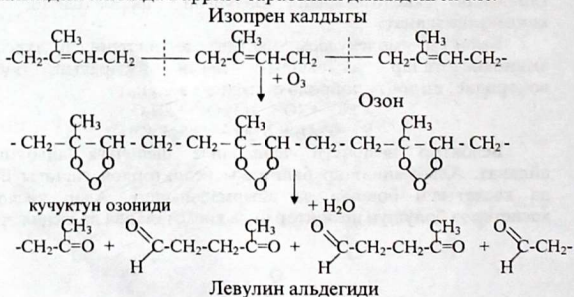
Табигый жогорку молекулалуу кошулмалар

Жаратылышта жандуу организмдин клеткаларынын кабыктары жогорку молекулалуу кошулмалардан туруп, алардын өсүп - өнүгүшү үчүн азык катары да пайдаланылат. Турмуштук функцияларына байланыштуу жогорку молекулалуу кошулмалар түрдүү формаларда болушуп, кээде башка заттар менен байланышкан абалда да кездешет. Ошондуктан жаратылышта кездешүүчү табигый полимерлерди атаган кезде анын индивидуалдуулугун, тазалыгын көрсөтүш керек, бирок полимерлердин башка заттар менен болгон кошулмалары да кездешет. Мисалы, клетчатканын аралашмасы - жыгачтар, таарындылар - токой материалдары.

4.1 Табигый полимерлердин жаратылышта таза түрүндө кездешкен түрлөрү

а) Полипрендер.

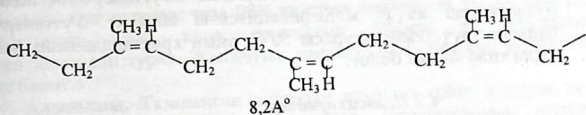
Полипрендер жаратылышта натуралдык каучук, гуттаперча жана балаты түрүндө кездешет. Полипрендердин макромолекуласы изопрендик калдыктан турарын озондолгон каучукту гидролиздегенде левулин альдегиди бөлүнүп чыгарын өткөн кылымдын аягында Гарриэс тарабынан далилденген эле.



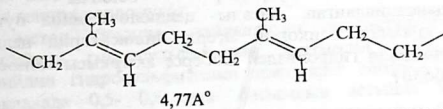
Каучукту кургак буулантып айдаганда изопренге, дипентенге ж.б. терпендерге ажыралышы каучуктун төмөнкү терпендер менен генетикалык байланышы бар экендигин далилдейт. Бирок

каучуктун мейкиндиктеги конфигурациясы, кош байланыштын абалы, макромолекуладагы элементардык звенолордун саны белгисиз эле.

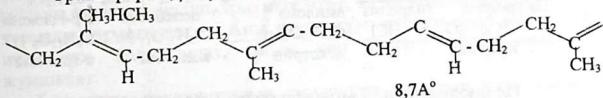
Макромолекуланын түзүлүшүн 1922ж. немец химиги Штаудингер тарабынан аныкталды. Изопрен калдыгынан турган полимер кош байланышы боюнча цис же транс- конфигурацияда болушу керек (транс-эки абалда болот). Бул маселени Мейер жана Марк чечишип төмөнкүдөй структураны сунуш кылышат:



Цис-форма, каучуктун макромолекуласынын түзүлүшүнө туура келет



Транс-форма, β- гуттаперча макромолекуласынын түзүлүшү



Транс-форма, α- гуттаперча макромолекуласынын түзүлүшүнө туура келет

Атомдор ортосундагы аралыктар рентгенографиялык өлчөөлөрдүн негизинде аныкталды.

Каучук. Бразилияда өсүүчү гевея деп аталган дарактын согунан жыйналып алынат. Каучук дарактын согунан каугуляциялап латекс деп аталган бөлүгүнөн алынат. Латекс деп аталган бул илешкээк заттын составы төмөнкүдөй:

Суу---60 (%)

Полипрен ---35 (%)

Белоктор ----2(%)

Стериндер, майлар, самын—1(%)

1-метилэфери, инозит—1(%)

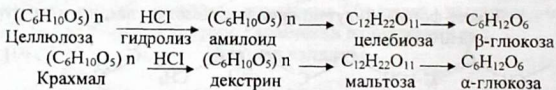
Органикалык эмес туздар—0,4(%)

Каучуктун негизги физикалык касиеттери болуп созулгучтугу, серпилгичтүүлүгү болуп саналат. Чийки каучук кислоталарда, щелочтордо, бензолдо, спиртте, толуолдо эрийт.

Гуттаперча жылытылган петролейный эфирде абдан жакшы эрийт, ал эми муздак эфирде абдан начар эрийт. Гуттаперчанын α -модификациясы термодинамикалык жактан туруктуу деп табылды. Эгерде гуттаперчаны 70°C ысытылган α -гуттаперчаны абдан тез муздатканда ал β -модификациясына айланат. Гуттаперчанын балкып эрүү температурасы 50°C , анын кристаллданышы каучука караганда жеңил болот.

4.2 Полисахариддер

Табигый жогорку молекулалуу кошулмаларга кирип, молекулалык салмагы 20.000 ден – 1.000.000 дон жогору болот. Полисахариддер түзүлүшү боюнча сызыктуу поликонденсацияланган, мисалы- целлюлоза жана бутакталган, мисалы, крахмал, гликоген. Эгерде полисахарид целлюлозаны кычкыл чөйрөдө гидролиздеп жиберсе акыркысы моносахарид β -глюкоза болот.



Целлюлозанын молекулалык формуласы крахмалдыкы сыяктуу эле $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ болот. Целлюлоза да табият полимерин болуп саналат. Анын макромолекуласы глюкозанын молекулаларынын көптөгөн калдыктарынан турат. Эмне үчүн крахмал жана целлюлоза молекулалык формасы бирдей зат болгону менен ар кандай касиеттерге ээ болушат деген суроо туулушү мүмкүн. Синтетикалык полимерлерди караган убакта биз алардын касиеттеринин элементардык муундардын санына жана алардын структурасына байланыштуу экендигин айкындаганбыз. Ушул эле абал табият полимерлерине да тийиштүү болот. Көрсө, целлюлозанын полимерлешүү даражасы крахмалга караганда алда канча жогору болот. Андан тышкары бул табият полимерлеринин структураларын салыштыруу менен целлюлозанын макромолекулалары крахмалдан айырмаланып, β -глюкозанын

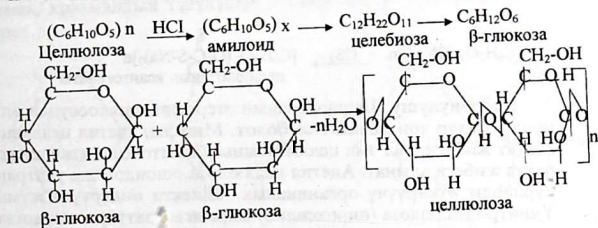
молекулаларынын калдыктарынан тура тургандыгын жана түз тизмектүү түзүлүшкө гана ээ болорун аныктап белгилешкен. Целлюлозанын макромолекулалары бир багытта жайгашып, булаларды (зыгыр, пахта, кара куурай) пайда кылат.

Табиятта кездешүүсү. Целлюлоза, крахмал сыяктуу эле өсүмдүктөрдө фотосинтез реакциясынын убагында пайда болот. Целлюлоза өсүмдүктөр клеткаларынын чел кабыгынын негизги составдык бөлүгү болуп саналат, анын целлюлоза деген аты («целлула»- клетка) мына ушундан келип чыккан. Пахтанын буласы- бул дээрлик таза 98% кечейин целлюлоза болуп саналат. Зыгырдын жана кара куурайдын буласы да, негизинен целлюлозадан турат. Жыгачтын сөңгөгүндө ал болжол менен 50% ке болот.

Алынышы. Тазаланган пахтадан алынган кебез дээрлик таза целлюлозанын үлгүсү болуп саналат. Целлюлозанын негизги массасын жыгачтын сөңгөгүнөн бөлүп алышат. Сөңгөктө ал башка заттар менен бирге болот. Биздин өлкөдө целлюлозаны алуунун бир кыйла кеңири таралган методу болуп, сульфиттик деп аталган метод кеңири колдонулат.

Бул метод боюнча майдаланган жыгачтын таарындысын кальцийдин гидросульфатынын эритмесин $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ же натрийдин гидросульфитинин эритмесин NaHSO_3 катыштырып, автоклавада 0,5- 0,6 атм. басымдын астында жана 150 °C температурада ысытышат. Мында целлюлозадан башка заттар, мисалы лигнин бузулуп, эритмеге өтөт, ал эми целлюлоза болсо таза түрүндө чөкмөгө чөгөт. Аны сууга жууп кургатышып андан аркы иштетүүгө багытташат, анын көп бөлүгү кагаз өндүрүүгө жумшалат.

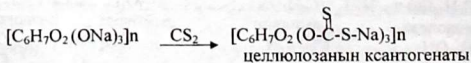
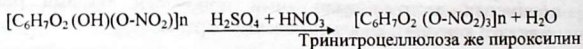
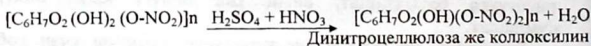
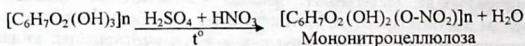
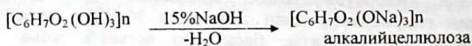
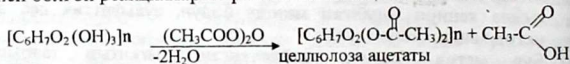
Түзүлүшү. целлюлозанын түзүлүшүн аныкташ үчүн көбүнчө полимерди деструкциялап анын мономерин алышып реакция жүргүзүп көрүшөт. Целлюлозанын ажырашы:



Целлюлозанын түзүлүшү схемада көрсөтүлгөндөй негизги чынжырдын элементардык звеносу β- глюкозалык калдыктардан куралган. β-глюкозанын молекуласындагы 1-чи жана 4-чү углерод атомдорундагы оң группалары реакцияга кирип сууну бөлүп чыгарышат, ал эми глюкозалык калдыктар кислород атому аркылуу «транс» көпүрөчөсү аркылуу байланышты пайда кылат.

Физикалык касиеттери. Целлюлоза сууда да жана органикалык эриткичтерде да эрибей турган зат болуп саналат. Анын эриткичи болуп Швейцер реактиви $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$ болуп саналат. Бул эритмеде эрүү менен бирге целлюлоза аны менен өз ара аракеттенишет.

Химиялык касиеттери. Целлюлозанын мүнөздүү касиеттеринин бири- кислоталардын катышуусунда гидролизделип глюкозаны пайда кылууга жөндөмдүү болушу саналат. Целлюлозанын молекулаларында гидроксин- OH группалары болгондуктан, ал үчүн этерификация реакциялары мүнөздүү болот. Алардын целлюлозанын уксус кислотасынын ангидриди жана азот кислотасы менен болгон реакциялары практикалык чоң мааниге ээ болот.



Колдонулушу. Целлюлозанын этерификациялоосунан алынган продуктылар чоң мааниге ээ болот. Мисалы, ацетил целлюлозадан ацетат жибегин, ал эми целлюлозанын ксантогенаты же вискозадан пахта жибегин алынат. Ацетил целлюлоза ошондой эле ультракүлгүн нурларды өткөрүүчү органикалык айнекти өндүрүүгө жумшалат. Үчнитроцеллюлоза (пироксилин) жарылгыч заттар катарында жана түтүнсүз дарыны жасап чыгаруу үчүн пайдаланылат. Бул үчүн

үчнитроцеллюлозаны этилацетата же ацетондо эритишет. Эриткичтерди бууландыргандан кийин тыгыз массаны майдалашып, түтүнсүз дарыны алышат. Динитроцеллюлоза (коллоксилин) да ошондой эле коллодийди алуу үчүн колдонулат. Бул үчүн аны спирт менен эфирдин аралашмасында эритишет. Эриткичтерди бууландыргандан кийин тыгыз пленка колладий калат, ал медицинада колдонулат. Динитроцеллюлоза ошондой эле целлюлоид пластмассасын өндүрүүгө жумшалат. Целлюлоид пластмассасын динитроцеллюлозага камфораны кошуп балкытып алышат.

4.3 Крахмал

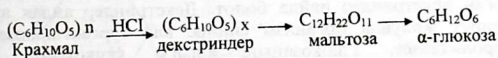
Крахмалдын химиялык формуласы $(C_6H_{10}O_5)_n$ экендиги эксперименттик жол менен далилденген. Мында n – бир нече миңге жетет. Крахмал табият полимерии болуп саналат, анын молекуласы $C_6H_{10}O_5$ турган айрым муундардан түзүлөт.

Алынышы.

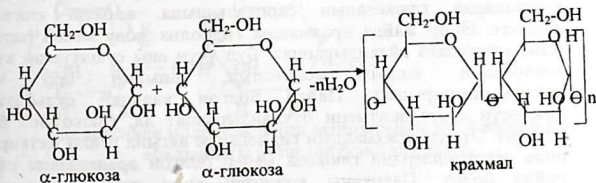
Крахмалды көбүнчө картошкадан алышат. Бул үчүн картошканы майдалап, суу менен жууп, чоң идишке сордуруп которуп, ошондо тундурушат. Алынган крахмалды дагы бир жолу суу менен жууп, тундурушуп жылуу абанын агымында кургатышат.

Түзүлүшү.

Крахмалды гидролиздегенде α - глюкоза гана пайда болгондуктан бул муундарды глюкозанын молекулаларынын калдыктары болуп саналт деп корутунду жасоого болот.



Демек, крахмалдын түзүлүшүн α -глюкозанын түзүлүшүнөн издөө керек.



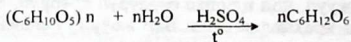
Крахмалдын макромолекулалары циклдик α -глюкозанын молекулаларынын калдыктарынан түзүлөрүн окумуштуулар далилдешкен. Глюкозанын молекуласындагы 1-чи жана 4-чү углерод атомдорундагы гидроксил - OH группасынын реакцияга кирүүсүндө глюкозанын шакекчелери кислород атому аркылуу «цис» абалында бириккен абалда болот.

Физикалык касиеттери.

Крахмал муздак сууда эрибей турган ак порошок. Ысык сууда крахмал көөп декстрин клейистерди пайда кылат.

Химиялык касиеттери.

Крахмалдын мүнөздүү реакциясы анан йод менен өз ара аракеттенүүсү болуп саналат. Эгерде крахмалдын эритмесине иоддун эритмесинен тамчылатса анда ал көк түскө боелот. Эритмени жылытканда көк түс жоголуп кетип муздаганда кайрадан пайда болот. Тамак продуктыларындагы крахмалды аныктоодо бул касиетти пайдаланышат. Мисалы, эгерде йоддун бир тамчысын бир тилим картошкага же бир үзүм ак нанга тамызса анда ал көк түскө боелот. Крахмал салыштырмалуу жеңил гидролизденет.



Колдонулушу.

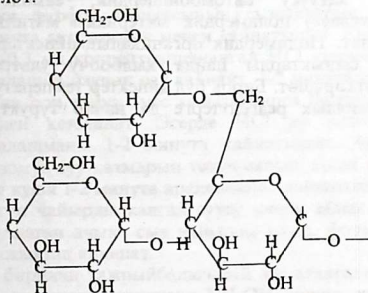
Крахмал баалуу азык продуктусу болуп саналат. Анын сиңирилишин оңойлотуу үчүн крахмалы бар продуктта жогорку температураны таасир этет, б.а. картошканы, нанды бышырышат. Булл шарттарда крахмал анча-мынча гидролизделет да, сууда эрий турган декстриндер пайда болот. Декстриндер андан ары тамак сиңирүү жолунда организм сиңире ала турган глюкозага чейин гидролизделет. Глюкозанын ашыгы гликогенге (жаныбар крахмалына) айланат. Гликогендин составы крахмалдыкы сыяктуу келет- $(C_6H_{10}O_5)_n$ бирок анын молекулалары бир кыйла бутактанган болот. Организмде гликоген резервдик зат болуп саналат, гликоген клеткаларда глюкозанын сарпталышына жараша глюкозага айланат. Өнөр жайда крахмалды гидролиз жолу менен патокага жана глюкозага айландырышат. Бул үчүн аны суултулган күкүрт кислотасын кошуп ысытышып, ашыгын бор менен нейтралдаштырышат. Пайда болгон кальций сульфатынын чөкмөсүн сүзүп эритмени бууландырышат да, глюкозаны бөлүп алышат. Эгерде крахмалдын гидролизин аягына чейин жеткирбесе, анда декстриндердин глюкоза менен болгон аралашмасы патока пайда болот. Патоканы кондитер өнөр жайда колдонушат. Крахмалдан алынуучу декстриндер желим катарында кездемеге

сүрөт түшүрүүдө боекторду коюлатуу үчүн пайдаланылат. Крахмал кир-көктү крахмалдоо үчүн колдонулат. Ысык үтүк менен басканда крахмал бир аз гидролизделип, анын декстриндерге айланышы жүрөт. Декстриндер кездеменин бетинде тыгыз челди пайда кылат, ал эми чел болсо кездемени өңүнө чыгарып кир чалуудан сакталат.

4.4. Гликоген же жаныбар крахмалы ($C_6H_{10}O_5$)

Жаныбарлардын организмде гликоген запастык полисахариддер катарында эң жогорку мааниге ээ болот. Ал булчуң ткандардын иштешинде гликогенди ажыратып керек болгон энергияны топтоштурат. Гликогендин татаал химиялык айланууларынын натыйжасында организмдин ткандарында сүт кислотасы пайда болот. Бул процесс гликолиз деп аталат. Гликоген жаныбарлардын бардык ткандарында кездешет. Айрыкча жаныбарлардын боорунда (20%) жана булчуң эттеринде (4%) болот. Гликоген сууда жакшы эрүүчү ак түстөгү аморфтук порошок. Ошондуктан анын суудагы жогорку концентрациядагы эритмеси сүт сыяктуу суюктук болот. Андыктан, гликоген оң бурулуу бурчка ээ, анын салыштырма бурулуу бурчу крахмалдын бурулуу бурчуна жакын: $[\alpha]_D = +196^\circ$

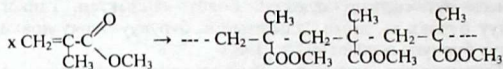
Гликогендин түзүлүшү амилопектиндин түзүлүшү сыяктуу бутакталган абалда болот, бирок гликогендин молекуласында бутакталган тармактардын саны амилопектинге караганда көп болот.



Гликогендин молекуласынын чынжырында α -1,4 жана α -1,6 абалындагы бутактануулар кездешет.

Гликогендин молекуласы амилопектин молекуласына краганда чынжыры кыскараак келип, каптал бутактары көп болуп глюкозиддик байланыштары α -1,4- жана α -1,6 абалында болот. Гликогендин бутактарындагы глюкозиддик калдыктардын саны амилопектиндикине караганда көпчүлүк кылат. Ошондуктан гликогендин молекулалык массасы миллиондоп саналат. Гликогендин эритмесине йоддун эритмесин тамчылатканда эритменин түсү кызыл түстөн кызыл-күрөң түскө чейин өзгөрөт. Гликогендин молекуласындагы каптал чынжырлардын саны азайганда йод менен болгон реакциясында эритменин түсү кызыл-күрөңдөн күрөң түскө чейин өзгөрөт. Демек, йоддук реакция менен гликогендин түзүлүшүндө түздөн түз байланыш бар десе болот.

Акрил жана метакрил кислоталарынын эфирлери кислороддун, перекистердин, жарыктын же жылыткан кезде жеңил полимеризацияланып түссүз айнек сыяктуу термопластикалык чайырларды пайда кылат. Бул чайырлардан эң жакшы органикалык айнектерди даярдашат. Метилметакриллаттын полимерине төмөнкү түзүлүштү көрсөтүшөт:



Этерификациялануучу группанын молекулалык салмагы канчалык жогору болсо чайырдын массасы ошончолук жумшак болот. Барынан катуусу автомобилдердин, самолеттордун айнектери («плексиглас») полимердик материалы метилэфирдик чайыр болуп саналат. Полимердик органикалык айнектер тунук, күйбөөчү, майда сыныктарды пайда кылбоочу ультракүлгүн нурларды жакшы өткөрүшөт. Бирок бул айнектер температурага аз туруктуулукту, химиялык реагенттерге да начар туруктуулукту көрсөтүшөт.

Поликонденсация реакциясы

Поликонденсация реакциясы деп эки же андан көп молекулалардын биригип негизги продуктыны – полимерди пайда кылуу менен бирге, андан башка да аралык заттарды, мисалы, водороду, кислороду, азоту, галогендерди, галогеноводороддорду, сууну, аммиакты, спиртти, кислоталарды бөлүп чыгаруу менен жүргөн химиялык реакциялар аталат. Конденсация жана поликонденсация процесстери жүрүш үчүн баштапкы молекулалардын составында сөзсүз реакцияга жөндөмдүү функционалдык группалардын болушу шарт. Эгерде поликонденсация реакциясына окшош (бирдей) молекулалар катышса гомополиконденсация реакциясы деп аталат, ал эми ар түрдүү молекулалар катышкан болсо гетерополиконденсация реакциясы деп аталат.

5.1. Фенолду формальдегид менен конденсациялап фенол-формальдегид чайырын синтездөө

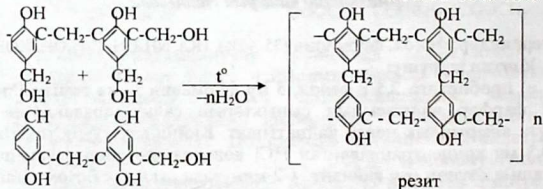
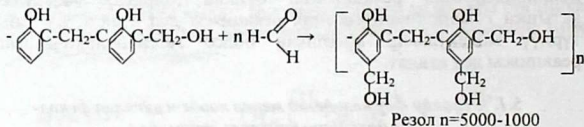
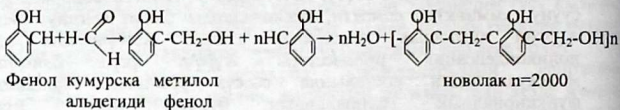
Материалдар: фенол, формалин (35-40%), HCl, NH₄OH, C₂H₅OH, KOH

Иштин жүрүшү:

а) пробиркага 2,5 г фенол, 5 мл формалин жана тегиз кайноо үчүн фарфор чашкасынын сыныктарын салып аралашманы 2 минута акырындык менен кайнатышат. Кийин ысытууну токтотуп 0,2-0,3 мл концентрацияланган HCl кошушат да, анны чайкашат, аралашма өзүнөн өзү кайнайт. 1-2 минутада суюктук бозомуктанат жана оор тунук эмес май-катмарга бөлүнүп калат да акырындык менен коюланат. Эгерде HCl ду кошкондо кайнабай калса аралашманы 1-2 минута кайнатышат. Аралашманын үстүндөгү бозомук суу катмарын төгүп салып, анын үстүнө ошончо көлөмдө суу куюп 1-2 минута аралашманы кайнатышат. Пайда болгон сууну төгүп чайырды калган суусу менен айнек идишке куюп коюшат. Муздаган ачык сыя чайырды алып, фильтр кагазында кургатып мыжыктап коюшат.

б) биринчи тажрыйбадагыдай эле аткарышат. HCl дун ордуна 1,5 мл концентрацияланган NH₄OH кошуп, жылытышат. Бул учурда чайыр тунук түрүндө алынат, бирок кечирээк жана азыраак санда алынат. Алынган А,Б учурундагы чайырды спиртке жана суюлтулган щелочтун эритмесинде эритип көрүшөт.

в) А жана Б учурунда алынган чайырды кургак пробиркада ысытышат. Бул учурда суунун ашыкчасы тбөлүнөт жана чайырдын бир бөлүгү балкыйт. Ысытуунун токтоткон учурда чайыр катууланат. Эгерде ысытса чайыр балкып- көпшөк масса түрүндө катууланат, андан ары продуктаны ысытууда чайыр балкыбай көмүргө айланат. Пробирканы муздатып алынган продуктаны спирте эригичтүүлүгүн текшерешет. Реакциянын теңдемеси түмүнкүчө жүрөт:



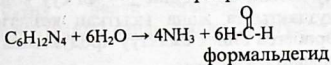
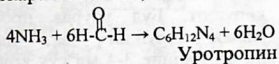
Фенол формальдегид менен абдан тез аракеттенет, бир гана катализатордун катышуусунда катализатор катарында кислота же щелочь колдонулат. А тажрыйбанын шартында формальдегидди көбүрөөк санда алышат фенолго караганда. Ошондуктан жылытууда пайда болгон новолактык чайырдан андан ары резол жана резит формалары пайда болот. Новолактык, резолдук формалардын эригичтиги фенолдук гидроксилдик формалардын жана молекулалардын сызыктуу түзүлүштө экендигин көрсөтөт. Чайырдын акырындап кислотада жана щелочто эрибей калышы молекуланын сызыктуу түзүлүштөн мейкиндиктин «сетка» түрүндөгү түзүлүшкө өткөндүгүн көрсөтөт. Б шартында аралашмага аммиактын кошулушу формальдегиддин фенол менен

байланышын пайда кылып аммиак бөлүнүп чыгат, аммиак бул жерде катализатордун милдетин аткарып щелочтук катализатор болуп кызмат кылат.

5.2. Феноло-формальдегид чайырын фенолдон жана уротропинден синтездөө

Материалдар: фенол, уротропин, фарфор чашкасы, спиртовка же плита, айнек пластинкасы.

Иштин жүрүшү: пробиркага 2,5 г фенол, 0,5 г уротропин жана тегиз кайноо үчүн фарфор чашкасынын сыныгын салып акырындык менен аралашманы ысытышат. Алгач бир тектүү суюктук пайда болот, андан ары газдын көбүкчөлөрү бөлүнүп чыга баштайт. Газдын көбүкчөлөрүнүн чыгуусу ысытууну токтоткон учурда да улана берет. Бөлүнүп чыгып жаткан газды акырындык менен жыттап көрүшөт. Пробирканы тез-тез чайкап туруу керек. Андагы суюктук акырындык менен коюланат. Газдын бөлүнүшү токтогондон кийин кайрадан пробирканы бир аз ысытып коюу суюктуктун көбүрөөк бөлүгүн муздак пластинкасына же айнек пластинкасына куюп коюшат. Ал муздаган кезде сары чайырга айланат. Анын эригичтүүлүгүн спиртте же щелочто текшерешет. Пробиркада калган синтезделген чайырды 1-2 мл спирт куюп кайнатуу менен эритишет. Сары коюу эритмени жука пленка же жука катмар түрүндө айнек пластинкасына коюшат. Пленканын бир бөлүгүн бир нече минутка күйүп кетпегендей кылып ысытышат, Андан кийин пленканын ысытылган жана ысытылбаган бөлүктөрүн салыштырышат. Бул тажрыйбада феноло-формальдегид чайырын алууда уротропин формальдегидди жана щелочтук катализатор аммиакты жеткирип берүүчү катарында кызмат аткарат. Мисалы,



Реакцияда пайда болгон формальдегид резиттик чайырдын составында 3-4%- байланышкан азот болот, себеби макромолекуланын бензолдук шакекчесинде $-\text{CH}_2-$ жана $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2$ группаларынан турбастан $-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2$ группалары да болору аныкталды. Бул синтезделип алынган чайырлардын резолдук формасын порошок абалында майдалап арасына «толтургуч» (наполнитель) катарында кездемелердин таштандыларын салып,

пресстегенде курулуш материалдары катарында колдонуучу линолеум материалы алынат.

Феноло-формальдегид чайыры сиңирилген тахтанын тарагандан калган калдыгы пресстелген формасы волокнит деп аталат, ал эми феноло-формальдегид чайыры сиңирилген жана пресстелген формасы четинакс деп аталат. Фенол-формальдегид чайыры сиңирилген жана пресстелген формасы- жыгач уну –карболит деп аталып техникада курулуш материалдары катарында кеңири колдонулат. Фенолдун формальдегид менен аракеттенүүсүнөн чайырдын пайда болушун 1872 ж. Германияда Байер тарабынан ачылган, бирок пайдаланылган эмес. Бирок 1907-1909 жылдар Америкада Бакеланд тарабынан ачылып синтетикалык «алмаштыргыч» катарында колдонулуп бакелит деп аталып калат.

5.3. Мочевинанын формальдегид менен конденсацияланып чайырдын синтезделиши

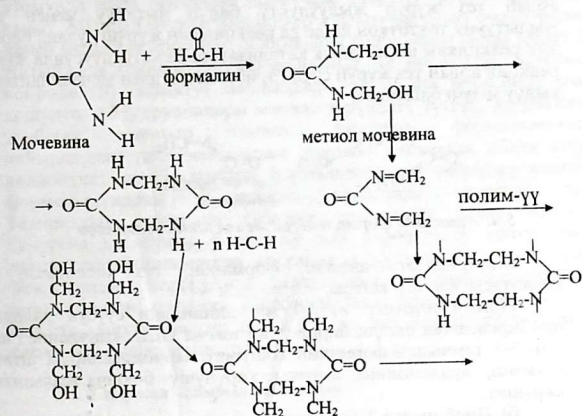
Материалдар: мочевина, формалин (35-40%) эритмеси, щавелевая кислота (каныккан эритмеси)

Иштин жүрүшү: а) пробиркага 2г мочевина салып, үстүнө 8 мл формалин, 1 мл концентрацияланган NH_4OH куюшуп, тегиз кайноо үчүн ага фарфор чашкасынын сыныгынан салып штативге бекитип, чоң соргучтун ичинде 10-15 минут кайнатышат. Бул учурда пробиркадагы суюктуктун көлөмү $1/3$ бөлүккө азаят. Ошол учурда ысытууну токтотуп коюланган суюктукту акырындык менен муздатып эки пробиркага бөлүп биринчи пробиркага щавель кислотасынан тамчылатып кошушат. Эки пробиркадагы суюктукту жакшылап аралаштырып эки пробирканы $50-60^\circ\text{C}$ ысытылган сууга салышат. 5-10 минута ысытып, андан кийин эки пробирканы түсү боюнча салыштырып көрүшөт. Бул учурда пробиркалардын биринде түссүз же айнек түрүндөгү зат пайда болот. Пробиркаларды муздатып, ар бирине 3-4 мл суу кошуп, алардын эригичтүүлүгүн муздактыкта жана ысыткан кездеги абалдарын салыштырышат. Эрибеген айнек сыяктуу продуктыны пробирканы сындыруу менен алышат.

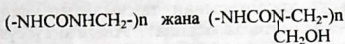
б) пробиркага 2 г мочевина жана 3 мл формалиндин аралашмасын мочевинага куюп, толугу менен эригенге чейин ысытышат. Андан кийин эритменин бир бөлүгүн пробиркага бөлүп ага бир нече тамчы концентрацияланган HCl , экинчисине 2-3 тамчы каныккан щавель кислотасынан тамчылатышат. Андан кийин өзгөрүүлөрүн байкашат.

в) пробиркага 1г. мочевина, 1,5 мл формалин, 10 мл суунун тамчыларын кошуп, мочевина толугу менен эригенге чейин

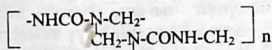
пробирканы чайкашат. Эки пробирканы тең кайнак сууга бир нече минута салгыла. Андан кийин өзгөрүүлөрдү байкашат. Алынган ак түстөгү продуктыны кайнатуу менен эригичтүүлүгүн текшерешет. Мочевина менен формальдегиддин аракеттенүүсүнүн теңдемеси төмөнкүчө жүрөт:



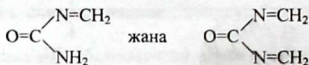
Мочевинанын формальдегид менен суулуу чөйрөдө аракеттениши шартка жараша жүрөт. Щелочтук чөйрөдө мочеvинанын формальдегид менен аракеттенүүсү жогоруда көрсөтүлгөндөй монометилол жана диметилол мочеvинаны пайда кылуу менен жүрөт. Мында аралашманы андан ары жылыткан кезде сууну бөлүп чыгарып сызыктуу түзүлүштөгү поликонденсаттарды пайда кылат, түзүлүштөрү түрдүчө болот:



Андан ары түзүлүшү татаал болгон сетка түрүндөгү поликонденсаттын звенолору пайда болот.



Мочевина формальдегиддик чайырларды андан ары жылытууда эң мурда жумшарып, андан кийин жумшарбаган катуу абалындагы чайыр- карбамиддик чайыр же «аминопласт» деп аталган пластмассалар алынат. Катализатор катышпаган мочевинын формальдегид менен аракеттенүүсү (суюлтулган эритмеде (В) абдан акырындык менен жүрөт, ал эми коюлтулган эритмеде (Б) реакция абдан тез жүрүп жылуулукту бөлүп чыгаруу менен жүрөт, жылытууну токтоткон кезде да реакциянын жүрүшү улана берет. Ал эми реакцияны кислоталык катализатордун катышуусунда жүргүзсө реакция абдан тез жүрүп сууда эрибеген метилен мочевины пайда кылуу менен башталат:



5.4. Анилинди формальдегид менен конденсациялоо

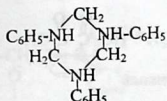
Материалдар: анилин, формалин, туз кислотасы, уксус кислотасы, фильтр кагазы.

Иштин жүрүшү: а) 5-7 мл. анилидин суусун даярдап, 2 пробиркага тең бөлүп: бирине бир тамчы HCl, экинчисине (экөөнө тең) 3-5 тамчыдан формалин кошушат. Пробиркаларды штативке бекитип, аралашманы сырткы көрүнүшү боюнча салыштырып көрүшөт.

б) Пробиркага 1 мл. анилин, 2 мл. суу жана HCl –ду анилин толугу менен эригенге чейин тамчылатып кошушат. Аралашмага ошол көлөмдө формалин кошуп, эритмени чайкашат. Реакция тез эле башталып, күчтүү ысып кетүү менен жүрөт. Реакциянын продуктусу болгон кызыл зат ысытканда да эрибейт.

в) 1 мл. формалинге 0,2 мл. CH₃COOH кошуп аралашманы 1-2 минута күчтү аралаштырышат. Реакция тез эле башталат, 3-5 минутадан кийин аралашманы фильтр кагазына куюп, чайырды мыжыктап койгула – ал чоң даңчаларга айланат. Аны пробиркага салып, 3-5 тамчы уксус кислотасынан тамчылатып, форфордун сыныгынан салып, 4-5 минута ысытышат. Алангантүссүз суктук балкыманы муздак суусу бар стаканга салышат. Ал сары катуу чайырга айланат.

Анилидин формальдегид менен өз ара аракеттенүүсү шартка жараша түрдүчө болот. Кислоталык катализатордун катышуусуз (А-пробиркасы) суу бөлүнүп чыгып, түссүз ангидроформальдегиданилин (C₆H₅N=CH₂-метиленанилин эрүү температурасы 143°C зат алынат:



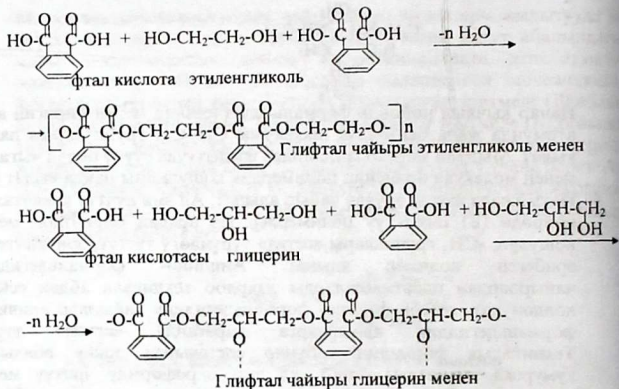
Начар кычкыл чөйрөдө формальдегид анилин менен биригип азот атомунда жана бензолдук шакекчеде $\text{CH}_2\text{-OH}$ группаларын пайда кылат. Мындай метилоланилиндер жылытууда сууну бөлүп чыгаруу менен молекула ириленип полимердик кошулманы пайда кылат (В). Натыйжада жеңил эрүүчү чайыр алынат. Ал эми күчтүү кислоталык чөйрөдө (Б) сызыктуу полимерлер тез арадан бири-бири менен кошулуп, $-\text{CH}_2$ группалары «сетка» түрүндөгү түстүү, эриткичтерде эрибеген полимер алынат. Анилино-формальдегиддик чайырлардан пластмассаларды даярдоо техникада абдан сейрек колдонулат, себеби феноло-формальдегиддик чайырлар анилино-формальдегиддик чайырларга караганда «арзан» турат. Техникалык формалин көбүнчө составында эркин абалында кумурска кислотасы болот, ал эми пароформду эритүү менен даярдалган формалиндин составында күкүрт кислотасы болот. Ошондуктан, жогорудагы тажрыйбада нейтралдаштырылбаган формалиндеги кумурска кислотасы реакциянын жүрүшүнө уксус кислота сыяктуу таасир берет (В), ал эми күкүрт кислотасы туз кислотасы сыяктуу таасир берет (Б).

5.5. Глифтал чайырын синтездөө

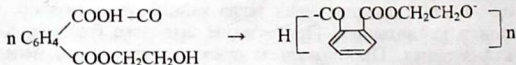
Материалдар: фтал ангидриди же фтал кислотасы, глицерин, спирт же ацетон.

Иштин жүрүшү: пробиркага 2 г. фтал ангидридин салып ага 0,5 -1 мл. глицерин жана тегиз кайноо үчүн фарфор сыныгынан салып кайнатышат. Пробирканы штативке бекитип, 6-10 минута кайнатышат. Пробиркадагы суюктук акырындык менен коюлана баштайт, аягында сары түскө өтөт. Болүнүп чыккан буу акролеиндин жытын берет. Ошондуктан кайнатууну сордургуч шкафта жүргүзүшөт.

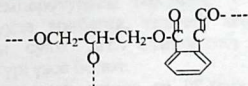
Ысытуу процессинде ар бир 2-3 минутасы менен алып, айнек пластинкасынын бетине коюшат. Ал катыйт, чайырдын жылмышкактыгын текшерешет. Чайыры бар пробиркага 2-3 мл. спирт же ацетон куюп, чайырдын иригичтүүлүгүн муздак жана кайнак абалында текшерешет. Тажрыйбаны фтал кислотасы менен жүргүзүүгө да болот. Бул учурда узак убакытка ысытып пайда болгон сууну төгүп алуу керек. Глифтал чайырынын синтезделишинен схемасы төмөнкүчө жүрөт:



Реакциялык чөйрөгө канчалык аз санда глицерин кошулса, ошончолук көп санда жылытуу жүргүзүлүп натыйжада аз санда эригичтүүлүгү жана катуу морт абалындагы чайыр алынат. Эгерде фтал ангидриди менен бир атомдуу же эки атомдуу спирттер менен этерификация реакциясын жүргүзө турган болсо, анда мономердүү кычкыл же орто эфирлер алынат. Эгерде фтал кислотасы көп атомдуу спирттер мисалы, этиленгликоль менен эң мурда сызыктуу узун макромолекулалар алынып, андан ары алар конденсация реакцияларына катышып төмөнкүдөй кошулмаларды пайда кылат:

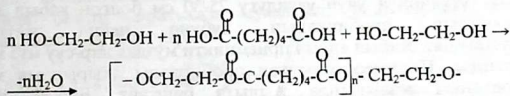


Мындай түзүлүштөгү поликонденсаттар полиэфирлер катуу абалындагы чайырларды пайда кылат, жылыткан кезде жумшарат. Булл синтетикалык чайырлар техникада, лактарда даярдоого колдонулат. Глицеринди фталевая кислотасы менен жылытууда спиртке, хлороформдо эрүүчү жумшак сызыктуу полимер алынат. Андан ары бул полимерди жылытууда сууну бөлүп чыгаруу менен сызыктуу түзүлүштөгү полимерлер бири-бири менен аракеттенишип «сетка» түзүлүшүндөгү эрибеген чайырга айланышат:



Бул түзүлүштөгү чайырлар «алкиддик» чайырлар деп аталып, эч кандай эриткичтерде эрибеген түзүлүшү боюнча «үч чендүү» глифталдык чайырлар – «алкиддик» чайырлар алынат. Бул чайырлар техникада машиналардын, станоктордун автомобилдердин жана муздаткычтарды краскалоо үчүн колдонулат. Глифталдык чайырлар щелочтордун жана кислоталардын катышуусунда жылыткан кезде абдан жеңил гидролизге учурайт.

5.6. Адипин кислотасынын этиленгликоль менен поликонденсация реакциясы



Адипин кислотасы.....29,2 гр

Этиленгликоль.....12,4 г (11,1 мл)

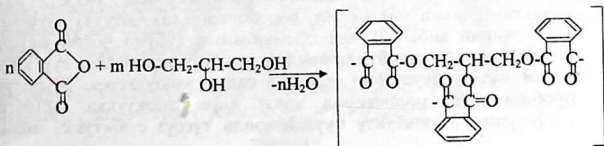
Сыйымдуулугу 100 мл болгон үч ооздуу түбү томпок колба

Механикалык аралаштыргыч

Термометр, фарфор чашкасы

Механикалык аралаштыргыч жана тескери муздаткыч , термометр менен жабдылган түбү томпок үч ооздуу колбага 29,2 гр адипин кислотасын жана 12,4 гр этиленгликольду салышып, суу баясында 175-185 °С та 4 саатка чейин жылытышат. 4 сааттан кийин илешкээк келген ысык аралашманы фарфор чашкасына куюшат. Аралашма муздаган кезде көпшөк келген катуу затка айланат.

5.7. Фтал ангидридинин глицерин менен поликонденсация реакциясы



Фтал ангидрид.....33 гр
Глицерин (суусуз)20 гр
Фарфор чашкасы
Воронка

33 гр фтал ангидридин жана 20 гр суусуз глицеринди тартып, фарфор стаканга салышат. Аралашманы суу банясында 180°C жылытышат. 2 саат жылытуудан кийин температураны 200-220°C чейин көтөрүшөт. Бул жылытууда аралашма ацетондо кыйынчылык менен эрүүчү айнек сыяктуу чайырга айланат.

5.8. Метилметакрилаттын алынышы (полиметилметакрилаттын диполимеризация реакциясы)

Материалдар: полиметилметакрилат (тунук органикалык айнектин сыныктары).

5-6 г. майда талкаланган органикалык айнекти газ чыгуучу түтүкчөсү бар пробиркага салып, оозун бекем бекитишет. Газ чыгуучу түтүкчөнүн учун узундугу 25-30 см болгон кабыл алгыч муздаткычтын пробирканын түбүнө чейин жеткирип туташтырышат. Кабыл алгыч приемникти муздак кар-суу муз менен муздатышат. Полимер салынган пробирканы акырындык менен спиртовканын жалынында жылыта баштайт. Барган сайын жылытууну күчөтө баштайт. Полимердин сыныктары ээрип жылмышкаак абалга өтө баштайт. Кийин жоголуп суюктукка айланат. Кабыл алгыч экинчи пробиркага сары түстөгү суюктуктан тамчылары түшө баштайт. Суюктук мономерди буулантуу менен тазалап алышат. Метилметакрилат кайноо температурасы 98-101°C болгон түссүз суюк зат, жагымдуу эфирдик жытка ээ болот.

5.9. Стиролду алуу (стиролду полистиролду деполимеризация жолу аркылуу синтездөө)

Материалдары: полистирол (5-7 мм өлчөмдөгү сыныктар)

Полистиролду жылытуу аркылуу диполимеризация жолу полиметил метакрилатты деполимеризациялоо жолу сыяктуу эле жүргүзүлөт. Бирок мономердин кайноо температурасы жогору болгондуктан (стирол кайноо температурасы 145°C), өзүнчө муздаткыч талап кылынбайт, бар болгону газ чыгуучу түтүкчөнүн учун экинчи кабыл алгыч пробирканын түбүнө чейин жеткирип коюш керек. Ал эми бул приемник-пробирканы муздак суу, кар муз менен муздак суусу бар стаканга салып коюу керек. Жылытууну пробиркадагы полистирол коюу кара суюктукка айланганда токтотушат. Суюктукту буулантканда түссүз суюктукка айланат,

кайноо температурасы 140-145°C. Стирол тыгыздыгы 0,91 г/см³ болгон сууда эрибеген, толуол, ксилол, бензолдун гомологдору жыттанган суюк зат. Стиролдогу кош байланышка сапаттуу реакция жүргүзсө болот.

~6~

Жаратылыш полимерлери крахмал жана клетчатка

6.1. Крахмалдын реакциялары

Материалдар: крахмал, этанол.

Стаканга же колбага 1гр кургак крахмалды 5-6 мл сууда чайкашып, 1-2 минута коюшуп тундурушат. Андан кийин крахмалдын суусун төгүп салып крахмалды 2-3 ирет жаңы суу менен чайкап жуушат. Таза жуулган крахмалга дагы да 5-6 мл суу куюп катуу аралаштырып, ага кайнаганга чейин жылытылган 50 мл суу куюп аралаштырышат. Стаканда тунук крахмалдын клейстери пайда болот. Эритмени муздатып, аны менен төмөнкүдөй реакцияларды жүргүзүшөт:

А. 1-2 мл крахмалдын эритмесине 1 тамчы иоддун эритмесин кошушат. Эритме кызгымтыл, көк түскө өтөт. Эритмени жылыткан кезде түс жоголуп муздаган кезде кайра пайда болот.

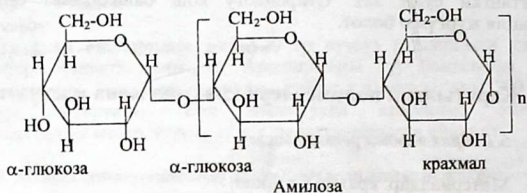
Б. Экинчи пробиркага крахмалдын 1-2 мл эритмесин куюп, ага 1 мл спирт кошкондо, ага иоддун эритмесин тамчылаткан кезде эритме күрөң түскө өтөт.

В. Пробиркага 1-2 мл крахмалдын клейстеринен куюп, ага бир нече тамчы суюлтулган натрий гидроксидинин эритмесинен кошуп жылытканда (кайнаганга чейин), эритмеде эч кандай өзгөрүүлөр болбойт, эритме бир аз гана сары түскө өтөт.

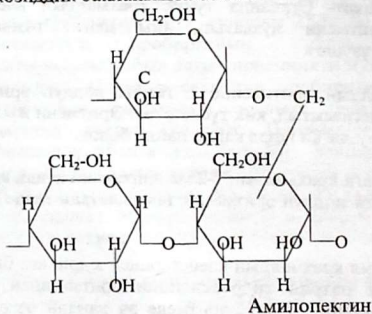
Г. Пробиркага 1-2 мл крахмалдын клейстерин куюп, ага щелочтун бир нече тамчыларын жана 1-2 тамчы күкүрт кычкыл жездин эритмесин кошуп аралашманы кайнап турган суу баясында 2-3 минута жылытышат. Эритменин түсү жылытууда өзгөрүүсүз калып эрибөөчү жез оксидинин гидроксиди жылытууда карарып кызыл же сары түс пайда болбойт.

Өсүмдүк крахмалы- эки полисахаридден амилозадан жана амилопектинден турат. Амилозанын молекуласы бир нече жүздөгөн

глюкозанын калдыктарынан куралып, бири-бири менен α -1,4-байланышы аркылуу байланышкан.



Амилопектиндин молекуласы бутакталган түзүлүшкө ээ болгон жүздөгөн фрагменттик чынжырларды α -1,4- абалында глюкозиддик калдыктар менен байланышкан, негизги чынжыры α -1,6-глюкозиддик байланышта болот:



Өсүмдүктөрдөн алынган крахмалдарда көбүнчө амилопектиндин саны амилозага караганда көптүк кылат. Амилопектиндин молекулалык массасы 1.000.000 дөн ашык, ал эми амилозанын молекулалык массасы 200.000 жакын. Муздак сууда крахмал практикалык түрдө эрибейт, ал эми жылуу сууда крахмал коллоиддик эритмени – клейстерди пайда кылат. Крахмалдык клейстерди сактоодо ал тез бузулат, микроорганизмдердин таасири астында бузулушун токтотуш үчүн клейстерге сымалдын же күмүштүн туздарынан аз санда кошуп коюу керек. Йоддун эритмесинде амилозанын эритмеси көк түскө өтсө, ал эми

амилопектиндин эритмеси кызгымтыл-көк түстү берет. Крахмалдын йод менен реакциясын 1841 жылы Готье тарабынан ачылган, крахмалдын 0,01-0,05 мг 1 мл эритмеси анализге жетиштүү болот. Крахмалдын эритмеси бром менен начар сары түстү берет. Амилоза менен амилопектиндин молекулалары абдан узун чынжырлардан тургандыктан эркин гидроксилдик группалар чынжырдын акыркы гликозиддик калдыктарда тургандыктан, алардын саны абдан эле аз болгондуктан щелочтук эритмелерге жана жездин туздарына болгон реакциялар байкалбайт (А,Б). Техникалык крахмал составында чайырланып кетүүчү жана жез оксидинин таасиринде калыбына келүүчү аралашмар болгондуктан крахмалдын клейстерин даярдоодо анны алдын ала бир нече жолу жуушат (В,Г).

6.2. Декстриндин пайда болушу жана анын реакциялары

Материалдары: мурдагылар.

Пробиркага 1 гр кургак крахмалды салып, спиртовканын жалынында пробирканы тегеретип силкип аралаштыруу менен порошоктун сары түскө келгенге чейин жылытышат. Пробирка муздагандан кийин пайда болгон декстринде 5-6 мл муздак суу куюп, 1-2 минута аралаштырып, аны филтрлешет. Түссүз филтратты 4-кө бөлүп 1-йод менен, 2-спирт менен, 3- щелочь менен жана 4- жез оксидинин туздарынын щелочтук эритмеде жылытуу аркылуу реакциялар жүргүзүшөт. Бардык реакцияларда крахмал жана декстриндин ортосунда айырмачылык бар экендигин байкашат.

А. Декстриндин эритмесин йод күрөң же кызгымтыл түскө боейт.

Б. Декстриндин бөлүкчөлөрүн спирт анын суудагы эритмесинен чөкмөгө түшүрөт.

В. Декстриндин эритмесин щелочь менен кайнатууда эритме ачык-сары же күрөң түскө өтөт.

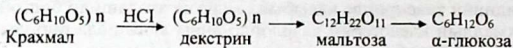
Г. Жездин оксиди декстринден жездин закисине чейин калыбына келип, жылытканда аралашма кызыл түскө өтөт.

Крахмалды 200-250°Ста жылытканда крахмалдын чоң молекуласы (амилоза жана амилопектин) кичине өлчөмдөгү молекулаларга ажырай баштайт, декстриндердин аралашмасын пайда кылуусу аркылуу. Бул ажыроодо пайда болгон продуктулар крахмалдан айырмаланып, эритмеде көптөгөн глюкозиддик гидроксилдер пайда болгондугу В жана Г тажрыйбалардан калыбына келтиргич касиеттери көрсөтүп турат. Тажрыйбанын А

пунктунда декстриндин йод менен болгон реакциясында крахмалдын ажыроосу барган сайын тереңдей баштагандыгын жана декстриндин көлөмү кичирейгендигин йоддун эритмедеги түсүн көк түстөн сыя түскө чейин өзгөргөндүгүн көрсөтөт. Акыры аягында түс өзгөрбөй калат.

6.3. Крахмалын кислотанын таасиринде ажыралышы

Материалдар: крахмал, көмүр кычкыл кальций CaCO_3 (порошок түрүндө)

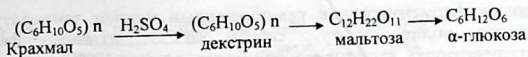


1г. крахмалды 6 мл сууда чайкап жуушат, суусун төгүп салып кайрадан 3-4 жолу муздак сууда чайкап жуугандан кийин аны 6 мл сууга эритип жылытып, крахмалдын клейстерин даярдашат. Сыйымдуулугу 100 мл стаканга же колбага 15-20 мл клейстерди куюп, ага 1 мл суюлтулган күкүрт кислотасын кошуп, аралашманы 5-10 минут кайнатышат. Андан кийин аралашмадан пробиркага 1-2 мл кайнак аралашмадан куюп алып аны муздак сууда муздатып ага йоддун эритмесин тамчылатышып, гидролиздин жүрүшүн текшерешет.

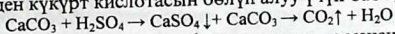
Аралашманы кайнатуу менен улам 1-2 мл ден проба алып, гидролиздин аякташын текшерип турушат. Качан алынган проба йод эритмесинде өзгөрбөй калган кезде аралашманы дагы 5-6 минута кайнатып, андан кийин муздатышат. Муздаган аралашмага 2 гр CaCO_3 түн порошокун аралаштыруу менен кошот. Аралашманын көбүрүүсү токтогондон кийин жылуу эритмени фильтр кагазы аркылуу филтрлешет. Филтрленип алынган тунук филтратка реактивдер аркылуу моносахариддерге мүнөздүү реакциялар жүргүзүшүп, крахмалдын касиеттери менен салыштырышат.

10-15 мл филтратты фарфор чашкасында кайнатып, буулантышат. Эң мурда спиртовканын жалынында андан кийин суу баясында кайнатышат (күйүп кетүүсүнө жеткирбөө керек). Фарфор чашкасында коюланган сары түстөгү даамы таттуу болгон сироп-патока алынат.

Крахмалдын гидролизи башка реакциялардын гидролиздери сыяктуу эле кислоталардын катышуусунда ылдам жүрөт. Гидролиздин ирети менен тереңдеп жүрүшүнүн натыйжасында эн мурда декстриндер, андан кийин дисахарид мальтоза, акырында α -глюкоза алынат. Төмөнкү схема боюнча:



Эритмеден күкүрт кислотасын бөлүп алуу үчүн $CaCO_3$ кошулат:



Аралашмадагы $CaSO_4$ – туз филтрлөө жолу менен бөлүп алынат. Гидролиз үчүч бардык эле кислоталар колдонулат, бирок аралашмадан туз кислотасын (HCl) бөлүп алуу кыйындыкка турат. Крахмалдын гидролизи техникада крахмалдан кантты- глюкозаны- патоканы алууда колдонулат. Крахмалдын кислотанын катышуусундагы гидролизин биринчи жолу 1811 жылы орус академиги К.С. Кирхоф (1764-1833) ачкан.

6.4. Шилекейдин таасиринде крахмалдын гидролиздениши

Материалдар: крахмал, шилекей (жаңы даярдалган эритмеси).

Шилекейдин эритмесин даярдоо үчүн оозду 20-30 мл дистирленген суу менен 1 минута чайкап аны филтр кагазында филтрлешет. Шилекейдин бөлүнүп чыгышын тездетүү үчүн жвачканы чайноону пайдаланышат.

Тажрыйбаны номерленген үч пробиркада жүргүзүшөт. Эки пробиркага 5 мл ден шилекейдин эритмесин куюшат, ал эми үчүнчүсүнө 5 мл дистирленген суу куюшат (контрол үчүн). шилекей эритмеси бар пробирканы 1-2 минута кайнатышат. Мурдагы жолдордогудай эле 20-25 мл крахмалдын клейстерин даярдашып, жогоруда көрсөтүлгөн үч пробирканын ар бирине 5 мл ден крахмалдын клейстерин кошуп, аралаштырат. Үч пробирканы $40^\circ C$ га чейин жылытылган суусу бар стаканга салышат. Гидролиздин убакытын белгилеп ар бир 1-2 минута үч пробирканын ар биринен 0,5-1 мл ден анализ алып, ага йоддун эритмесинен тамчылатышат. Гидролизди 10-12 минут аралыгында жүргүзүшүп ар бир пробиркада йод эритмеси менен түс өзгөрбөгөндөн кийин пробиркадагылар менен жездин тузу щелочтун эритмесинде реакцияларды текшерешет. Пробиркаларда моносахариддерге мүнөздүү болгон түстүү реакцияларды жүргүзүшөт. Ар бир пробиркадагы өзгөрүүлөрдү байкашат. Шилекейдин составында крахмалдын гидролизин абдан тездетүүчү фермент птиамин (амилоза) болгондуктан гидролиз тез жүрүп крахмал дисахаридке мальтозага айланат. Биринчи пробиркада йоддун эритмеси крахмалдын декстринге айлангандыгын билдирет. 5-6 минутадан кийин йоддун түсү жоголуп, жездин тузу менен моносахариддердин мүнөздүү реакцияларын көрсөтөт.

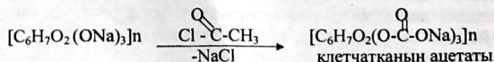
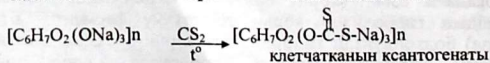
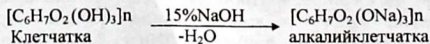
Бардык ферментативдик реакциялардын ичинен температуранын таасири абдан жогору, себеби 40°C птиамин ферменти катализатордук касиети жогору болсо, ал эми 100°C та анын күчү жоголот, ферменденатурацияланат (белок) ферменттин катализдик касиети жоголот, крахмалдын гидролизи токтойт. Ошондуктан экинчи жана үчүнчү пробиркада (контролдук) гидролиз жүрбөйт, гидролиздин белгилерин йод көрсөтпөйт.

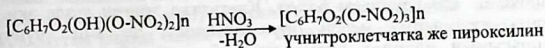
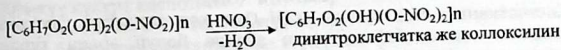
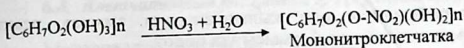
Крахмалдын ферментативдик гидролизин фермент диастазанын таасиринде мальтозага чейин ажыралышын 1814 жылы академик К.С. Кирхоф Петербург шаарында биринчи жолу аныктаган.

6.5. Клетчатканын щелочь менен аракеттениши

Материалдар: фильтр кагазы.

Штативге эки пробирканы орнотуп, биринчисине толтура суу куюшат, экинчисине ошончо өлчөмдө щелочь куюшат. Фильтр кагазынан пробиркадагы суунун көлөмүнөн 3-4 см жогору болгудай кылып белгилүү өлчөмдө узундугу 10-15 см, туурасы 1-2 см кылып кесип алышып, биринчисин суусу бар пробиркага, экинчисин щелочь куюлган пробиркага салышат. Андан кийин үчүнчү пробирка даярдашып, ага суюлтулган туз кислотасын куюшат. Суусу бар пробиркадагы кагаз тилкесин алып суусун агызып, кагазын кургатышат. Экинчи пробиркадагы щелочтогу кагаз тилкесин алып, суусу бар пробиркага, андан кийин кислотасы бар пробиркага салып жуушат. Кагазды кургатышып эки тилке (кесинди) кагазды бири бири менен узундугу, туурасы боюнча салыштырышат. Концентрацияланган эритмедеги щелочь клетчатка аркылуу сорулуп, аны менен реакцияга кирет. Натыйжада клетчатка көөп, калыңданып, узундугу кыскарат. Клетчатканын щелочь менен аракеттенүүсүн 1842 жылы орус инженерии Д.Мерсер тарабынан аныкталып, бул процесс «мерсеризация» деп аталат. Мерсеризацияланган клетчатка андан ары иштетүүгө жеңил болуп боек заттарын жакшы кабыл алат.

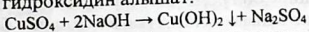




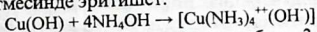
6.6. Клетчатканын жез аммиактык реактивинде эриши

Материалдар: клетчатка (пахта же фильтр кагазы), жез аммиактык реактиви.

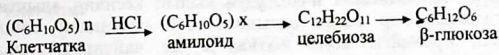
Жез аммиактык реактивди даярдоо үчүн 5%-түү күкүрт кычкыл жездин эритмесине ашыкчасы менен щелочтун эритмесин таасир этип, жез гидроксидин алышат:



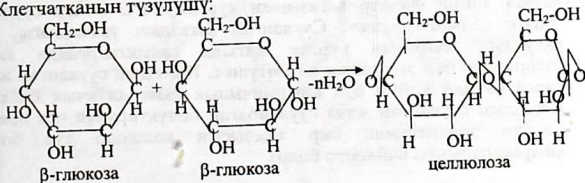
Чөкмө болгон жез гидроксидин фильтрлеп алышып, суу менен бир нече жолу жуушат, андан кийин аны концентрацияланган суудагы аммиактын эритмесинде эритишет.



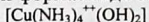
Сыйымдуулугу 50-100 мл стаканга же колбага 3-4 мл тунук жез аммиактык реактивине фильтр кагазынын же пахтанын үзүндүсүн салышат. Аралаштырганда клетчатканын буласы тез эле эрип, илешкээк суюктукту пайда кылат. 1 мл клетчатканын эритмесин пробиркага куюп алып ага 4-5 мл суу кошуп стаканда 10-12 мл суюлтулган туз кислотасы бар стаканга куюшат. Аралашма тез эле түссүздөнүп эркин түрдөгү клетчатка ак чөкмө түрүндө чөгөт. Кычкыл эритмеге канттарга мүнөздүү болгон реакцияларды жүргүзүшөт. Кычкыл чөйрөдө клетчатка төмөнкү схемада гидролизге учурайт:



Клетчатканын түзүлүшү:



Швейцер тарабынан сунуш кылынган жез аммиак реактиви эритмеде комплектик негиз формасында болот:



Клетчатканын молекуласы $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ көп сандаган глюкозанын калдыгы менен байланышкан абалда болуп эркин түрдө үч гидроксил $-\text{OH}$ группасы болот. Клетчатка эриген кезде эки $-\text{OH}$ группа жез атому менен орун алмашат, ал эми үчүнчү- OH группасынын водород атому ион абалында болот. Андыктан, клетчаткадагы глюкозалык калдык өз ара байланыштары сакталып составы анион формасында $(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_5\text{Cu})^-$ жана водород атомунун катиону аммиак менен байланышат.

Демек, клетчатканын жез аммиактык реактивинин эритмесинде жез аниондук жана катиондук формада кармалып турат. Кислота жез комплексинин жезди жана аммиакты байланыштыруу менен бузат. Реакция кезинде бөлүнүп чыккан клетчатка составы жана абалы боюнча жаратылыш клетчаткага окшош болот, бирок булла түрүндөгү белгилүү калыңдыктагы клетчатка алынат. Клетчатканы жез аммиактык эритмесинен жалаң эле кислота менен бөлүп албастан концентрацияланган щелочь менен да, ошондой эле туздардын эритмеси аркылуу да бөлүп алууга болот. Техникада бул жолдор аркылуу алынган клетчатка жасалма булалар деп аталат.

6.7. Клетчатканын аммиакка айланышы

Материалдар: клетчатка (фильтр кагазы).

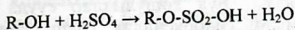
Пробиркага 3 мл суу куюп, акырын аралаштыруу менен ага 5 мл концентрацияланган күкүрт кислотасын кошкондо аралашма ысып кетет. Ысыган аралашманы стакандагы муздак сууга салып, комнаттык температурага чейин муздатышат. Мисалга, 70%-түү күкүрт кислотасына ичке, узун кылып кесилип алынган фильтр кагазынын бир жагын салышат. 10-15 секунддан кийин кагазды алып, крандагы агып жаткан сууда чайкашып андан кийин стакандагы бир нече тамчы аммиак кошулган сууга чайкашат. Андан кийин фильтр кагазынын кургак жагы менен сууланган жагын салыштырышат. Сууланган кагаздын тыгыздыгы, жана катуулугу кагаздын кургак жагына салыштырганда кандай өзгөрүүлөр бар экендигин көрсөтүшөт. Кагаздын сууланган жагын кургактандан кийин бул айырмачылык дагы да ачык байкалат. Кагаздын сууланган жана сууланбаган бөлүктөрүнүн чек арасына йоддун эритмесинин бир тамчысын кошкондо түс боюнча айырмачылыкты байкоого болот.

6.8. Клетчатканын кислотада эрүүсү жана гидролизи

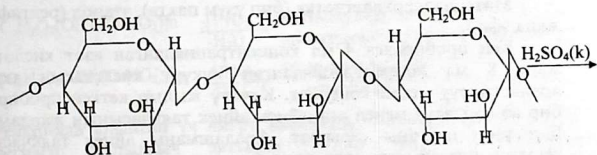
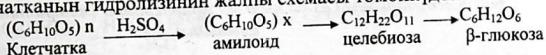
Материалдар: клетчатка (бир үзүм пахта же фильтр кагазы), 70%-түү күкүрт кислотасы.

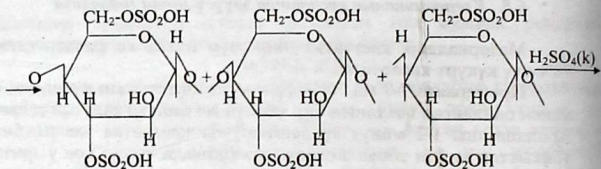
Пробиркага 7-8 мл 70%-түү күкүрт кислотасын куюп, ага жип менен байланган паختанын бир үзүмүн же фильтр кагазын салышат. Аралашманы 1-2 минут аралаштырууда клетчатка желип, бир аз убакыттан кийин толук жоголуп пробиркада түссүз коюу эритмеге айланат.

Бул эритменин жарымын сыйымдуулугу 100 мл стаканга куюп алып, ага 5 эселенген көлөмдөгү суу кошушат, анда клетчатканын гидролизи кезинде пайда болгон продукттары чөкмөгө чөгөт. Ал эми эритменин экинчи бөлүгүн кайнак сууда бир нече минут ачык-күрөң түс пайда болгонго чейин жылытышат, андан кийин аралашманы муздатып, ага да беш эселенген көлөмдөгү суу кошушат. Бул кезде эритмеде чөкмө пайда болбойт. Башка пробиркаларга 1-2 мл ден суудагы эритмелерден куюп, аларды щелочь менен нейтралдаштырып аларда кант бар же жок экендигине текшерүүлөр жүргүзүшөт. Клетчатканын эритмесин жылытуу аркылуу алынган гидролизинин эритмеси жез оксидинин калыбына келүү реакциясы тез жана ылдам жүрөрүн көрсөтөт. Клетчатка жетишээрлик концентрациядагы күкүрт кислотасы менен аракеттенгенде башталышында молекуланын гидроксилдик группалары менен спирттерге окшош кычкыл эфирлерди пайда кылат:



Ушуну менен катар клетчатканын кислороддук байланышы боюнча гидролиз реакциясы жүрүп, натыйжада аз өлчөмдөгү молекулалар пайда болуп, акырында клетчатканын эрүүсү жүрөт. Клетчатканын гидролизинин жалпы схемасы төмөнкүдөй:





Суюлтулбаган күкүрт кислотасы клетчаткада абдан таасири жогору болот, жогоруда көрсөтүлгөн 70%-түү күкүрт кислотасы клетчаткага кыска убакыт ичинде таасир этүүсүндө клетчатканын үстүнкү бетиндеги булаларына гана таасир этип, гидролиздин продуктылары менен жабышып, бекем массаны аменоидди пайда кылат. Амилоид менен капталган кагаз жасалма пергамент деп аталат. Амилоид сууда эрибейт, клетчаткадан айырмаланып йоддун эритмесинде көк түстү пайда кылат. Ошондуктан, амилоид латынча amyloiumi –крахмал дегенди билдирет. Клетчаткага узак убакытка чейин кислотаны таасир этүүдө клетчатканын толук эрүүсүнө жана терен гидролизине алып келет.

Жогорку молекулалуу клетчатканын гидролизинен продуктылары болуп башталышындагысы- амилоид эритмени суу менен суюлтулганда, чөкмө чөгөт. Кислоталык эритмени жылытууда гидролиздин андан ары уланышына шарт түзүлүп, акырында дисахарид- тцелобиоза, андан ары= моносахарид- β - глюкоза алынат. Бул кошулмалар сууда эригичтиги жакшы, молекулада эркин гидроксидик группалары болгондуктан жез оксидинин щелочтук чөйрөдө кубаттуу калыбына келүү тreakциясынын жүрүшү далил болот.

6.9. Клетчатканын азот кычкыл эфирлеринин (нитраттарынын) алынышы

Материалдар: клетчатка (бир үзүм пахта), этанол (ректификат) жана эфир.

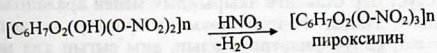
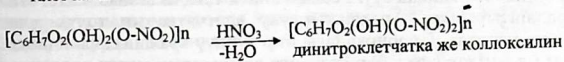
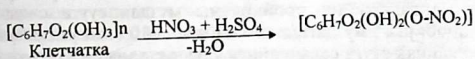
Кең пробиркага 4 мл концентрацияланган азот кислотасын жана 8 мл концентрацияланган күкүрт кислотасын акырын аралаштыруу менен кошушат. Күчтүү жылып кеткен пробирканы бир аз муздатуу менен ага иймек айнек таякчасынын жардамында бир үзүм пахтаны салышат. Аралашманы айнек таякчасынын жардамында акырын аралаштыруу менен суу баясында 60-70°Стa жылытышат. 5 минут өткөндөн кийин айнек пахтанын үзүмүн чыгарып алып, водопровод суусунда бир нече жолу жуушат. Пахтаны жууп жатканда колу менен тыткылап, ажыратып коюшат.

Жуулуп тыткыланган пахтаны колунда андан кийин фильтр кагазынын жардамында сыгып кургатышат. Андан кийин пахтаны фарфор чашкасына салып, суу баясында кургатышат. Алынган кургак ачык сары түстөгү нитрат клетчатканын буласын – коллоксилинди эки бөлүккө бөлүшөт.

А. Бир үзүм коллоксилин пахтасын шипчы менен кымчып, спиртовканын жалынына тосушат, пахта абдан тез күйүп кетет.

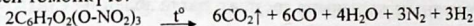
Б. Ал эми коллоксилиндин экинчи бөлүгүн кургак пробиркага салып, ага 1-2 мл спирт жана эфирдин аралашмасын кошушат. Коллоксилин акырындап көөп, коллоиддик эритмеге- коллодийди пайда кылат. Айнек пластинкасына куюлган коллодий эриткичи бууланып кеткенден кийин жука пленканы пайда кылат. Айнек пластинкасынын бетинен сыйрып алынган пленканы шипчынын жардамында кармап, спиртовканын жалынына тоскондо пленка күйө баштайт. Бирок коллоксилинге караганда акырындык менен иштетилбеген бир үзүм пахтаны алып, жогорку тажрыйбаларда кайталашат. Тажрыйбалар аяктагандан кийин алынган коллоксилиндин бардыгы күйгүзүлгөн же эритилген болуш керек. Коллоксилинди сактоо же ящике салып коюу катуу тыюу салынат!!!

Клетчатканын концентрацияланган азот жана күкүрт кислоталарынын аралашмасы менен аракеттенгенди клетчатканын молекуласындагы эркин гидроксил-ОН группалары этерификация реакциясына кирип, клетчатканын эфирлерин пайда кылат. Реакциянын теңдемеси төмөнкүчө:



Реакцияда алынган үч нитро клетчатка – пироксилин деп аталып, негизги жарылгыч заттарга кирип согуш техникасында снаряддарды заряддоодо колдонулат. Жогоруда көрсөтүлгөн тажрыйбанын шартында реакция аягына чейин жүрбөйт. Алынган динитроклетчатка – коллоксилин деп аталат. Коллоксилин жарылгыч касиетине ээ эмес.

Клетчатканын нитрокошулмаларынын пайда болушунун механизмдерин жана техникалык мексаттарда колдонушун Д.И.Менделеев тарабынан деталдуу үйрөнүлүп изилденип чыгылган. Клетчатканын нитраттарынын жылуулуктун таасиринде ажыралышы абадагы кислороддун катышуусуз жүрүп эң жогорку энергияны жана эң көп көлөмдөгү газды бөлүп чыгаруу менен жүрөт. Мисалы, пироксилиндин ажыралыш реакциясынын теңдемеси төмөнкүчө:



Жабык мейкиндикте детонациянын таасири астында жылыткан кезде пироксилин жарылып, жогоруда көрсөтүлгөн газ абалындагы заттарды бөлүп чыгарат. Клетчатканын нитраттары ацетондо, хлороформдо, этилацетата, спирт жана эфирдин аралашмасында же эришип же көбүшөт, же желим сыяктуу заттарды пайда кылуу менен иштетилишин жеңилдетет.

6.10. Клетчатканын үч ацетатын (ацетатцеллюлозаларын) алынышы

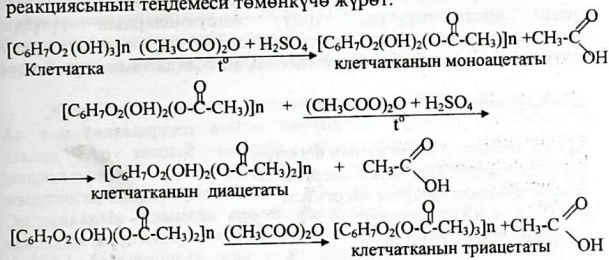
Материалдар: клетчатка (пахта же фильтр кагазы), уксус ангидриди, хлороформ, ацетон.

А. Пробиркага 5 мл уксус ангидридин, 5 мл муз уксус кислотасын жана 1-2 тамчы концентрацияланган күкүрт кислотасын кошуп аралаштырышат. Бул аралашмага сууда 3-5 минут нымдалып кармалган 0,3-0,5 гр клетчатканы тыткылап салышат. Клетчатканын бөлтөгүн айнек таякчасы менен пробирканын түбүнө чейин түртүп, таякча менен пробиркада калтырышат, андан кийин пробирканы муздак сууга салышат. Жылыган пробирка муздагандан кийин 5-10 минут өткөндө, пробирканы кайнак сууга салып айнек таякчасы менен клетчатканы аралаштырышат. Аралаштырууну клетчатканын толук эришине чейин улантат. Пробиркадагы бир түрдүү аралашманы ичинде 250-300 мл муздак суусу бар стаканга акырындык менен аралаштырып чубуртуп куюшат. Пайда болгон чөкмөнү фильтр кагазы же бүктөлгөн марля аркылуу фильтрлеп алып, аны сыгып кол менен тытып, фарфор чашкасына салып суу баясында же кургатуучу шкафта кургатышат. Продуктынын чыгышы- 100-120%ти түзөт. Алынган аморфтук зат порок абалына келип, жеңил майдаланат.

Б. Кургак клетчатканын ацетатынын кичине бөлүгүнө 1-2 мл ацетонду кошуп, аралаштырат, аралашманы кайнаганга чейин бир нече минут жылытышат. Алынган эритмени чөкмөсү менен саат

айнекчесине куюп ацетонду бууланып кеткиче бир аз коюшат. Айнекченин бетинде пленканын пайда болуусун байкашат.

В. Ацетат клетчатканын калган бөлүгүнө 1-2 мл хлороформду аралаштыруу менен кошуп жылытышат. Пайда болгон коюу суюктукту өлчөмү 10x10 см болгон таякчасынын бетине төгүшөт. Айнек таякчасын горизонталь абалында бир нече убакытка чейин кургагыча коюп коюшат. Андан кийин айнек таякчасын суу менен жууп, пленканы сыйрып алып фильтр кагазы менен кургатышат. Пленкадан бир үзүмүн алып аны спиртовканын жалынына кармашат. Андан кийин клетчатканын хлороформдо эришин жана күйүшүн текшерешет. Клетчатка уксус ангидриди жана катализатор катарында күкүрт кислотасынын катышуусундагы ацетилдөө реакциясынын теңдемеси төмөнкүчө жүрөт:



Клетчатканын үч ацетаты хлороформдо тетрахлорэтанда жакшы эрийт, ацетондо начар эрийт, ал эми сууда эрибейт. Клетчатканын диацетаты ацетондо жакшы эрийт. Клетчатканын нитраттарына караганда ацетаттары жарылгыч жана күйгүч заттарга кирбейт. Күйгүзгөндө кыйындык менен күйөт. Ошондуктан кинопленкалар клетчатканын ацетаттарынан даярдалат, ацетат пленкалары тамакаш продуктыларын ороодо жана жасалма буланы, ацетат буласын, щелкун алууда колдонулат.

Жогорку молекулалуу кошулмаларды идентификациялоодо ИК-спектроскопия методунун колдонушу

Полимердик кошулмалардын түзүлүшүн изилдөөдө инфракызыл спектроскопия (ИК) методу абдан кеңири колдонулат. Инфракызыл спектроскопия методунда 400-4000 см аралыктагы жутулуу тилкелериндеги спектрлер- органикалык кошулмалар (ошондой эле полимердик кошулмалар) үчүн эң баалуу маалыматтар болуп саналт. Электромагниттик нурлардын заттар менен аракеттенүүсүн, түрдүү кошулмалардын түзүлүшүн изилдөөдө колдонушат. Электромагниттик нурларын зат аркылуу жутулушунда алардын энергетикалык абалында төмөнкүдөй жүрөт:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu$$

ΔE - системадагы энергиянын өзгөрүүсү

E_1 - системанын баштапкы энергиясы

E_2 - системанын акыркы энергиясы

h - Планктын туруктуулугу ($6,5 \cdot 10^{-27}$ эрг)

ν - термелүүнүн жыштыгы

бардык заттар электромагниттик нурлардын термелүүнүн жыштыктагы бир бөлүгүн жутат. Электромагниттик нурлар жараталышы боюнча эки түрдүү касиетке ээ. Ал касиет толкун сыяктуу жана корпускулярдуу абалдар. Бөлүп чыгарылган жана жутулган энергиялар Квант деп аталат да төмөнкү теңдеме менен түшүндүрүлөт:

$$\Delta E = h\nu = h(c/\lambda)$$

c - боштуктагы жарыктын таркалыш ылдамдыгы ($3 \cdot 10^{10}$ см/с)

λ - жарыктын толкун узундугу

Теңдемеде кванттын энергиясы термелүү жыштыгына түз пропорционалдуу, ал эми толкун узундугуна тескери пропорционалдуу болот. Термелүүнүн жыштыгынын өлчөөсү c^{-1} же Гц (герц), ал эми толкун узундугунун өлчөөсү метр: см, мкм (10^{-6} м), Нм (10^{-9} м), кээде ангстрель ($1^{\circ} = 10^{-10}$ м).

Атайын түзүлүштөгү приборлордун жардамында белгилүү толкун узундуктагы жана белгилүү кванттык энергияны алынышы монохроматикалык нурдануу жутулушунун интенсивдүүлүгүн Бугер

Ламберт Бердин закону боюнча төмөнкү формула менен аныкташат:

$$\text{Lg}(J_0 / J) = K \cdot n$$

J_0 - түшкөн жарыктын интенсивдүүлүгү

J - жутулуудан кийин чыккан жарыктын интенсивдүүлүгү

n - жарыктын жолундагы жутулуучу заттардын молдук саны

k - жутулуучу заттардын жаратылышын аныктоочу туруктуулук

Ал эми жутулуучу заттардын эритмедеги абалы төмөнкү теңдеме боюнча аныкталат:

$$\text{Lg}(J_0 / J) = \epsilon \cdot c \cdot l$$

l - эритмедеги катмардын калыңдыгы (см)

c - заттын концентрациясы, моль/л

ϵ - жутулуунун молдук коэффициенти, л/моль·см

Жутулган жарыктын интенсивдүү аралыгы тилке деп аталат. Ал эми тилкелердин жалпы көрүнүшү жутулуу спектрлер деп аталат. Ар кандай типтеги молекулалардын энергетикалык деңгээлдеринин өзгөрүлүшү молекулалардын термелүү жыштыктарынын белгилүү аралыктарында гана жүрөт. Органикалык химияда молекулалардын түзүлүшүн аныктоодо кванттык энергияларынын айырмалануучу тилкелер пайдаланылат.

А) Атомдордогу электрондорду дүүлүктүрүш үчүн эң чоң энергия талап кылынат, бул энергиянын түрү кыска толкундуу аралыктагы жутулуу тилкелерине туура келгендиктен бул спектрлердин түрү- электрондук спектрлер деп аталат.

Б) Молекулалардагы атомдор ортосундагы байланыштардын жана бурчтарынын термелүү деңгээлдеринин өзгөрүлүшү аз энергияны сарптоо менен ишке ашырылат. Бул өзгөрүү мезгилиндеги пайда болгон жутулуу тилкелер инфракызыл областарында көрүнөт. Ошондуктан бул спектрлердин түрү ИК-спектроскопия же термелүү спектроскопиясы деп аталат.

В) Молекуладагы атомдордун ядролорунун багыттарын өзгөртүү үчүн абдан аз энергия сарпталат. Бул энергия радиожыштыктагы энергияга туура келет да бул аралыктагы жутулуу тилкелердин спектри- ядролук магнитик спектроскопия деп аталат.

7.1. Термелүү спектроскопиясы (ИК-спектроскопия)

Молекуладагы атомдордун термелүүсүн дүүлүктүрүш үчүн жарык кванттарынын толкун узундугу 1-15 мкм же 400-4000 см⁻¹ге

туура келет. Бул аралык инфракызыл же ИК- спектроскопия аралыгыдеп аталат. Термелүүнүн негизги типтерине валенттик жана деформациялык термелүүлөр болуп саналат.

Валенттик термелүүлөр деп атомдордун ядролорунун байланыш боюнча термелүүсү аталат. Валенттик термелүүнүн жыштыгы атомдордун массасы жана байланыш энергиясынын бекемдиги боюнча аныкталат. Атомдун массасы канчалык чоң болсо термелүү жыштыгы аз болот. Мисалы, $\nu_{C-C} \approx 1000 \text{ см}^{-1}$; $\nu_{C-H} \approx 3000 \text{ см}^{-1}$; химиялык байланышы канчалык бекем болсо, термелүү жыштыгы жогору болот. Мисалы:

$\nu_{C-C} \approx 1000 \text{ см}^{-1}$	$\nu_{C-O} \approx 1100 \text{ см}^{-1}$	$\nu_{C-N} \approx 1000 \text{ см}^{-1}$
$\nu_{C=C} \approx 1600 \text{ см}^{-1}$	$\nu_{C=C} \approx 1700 \text{ см}^{-1}$	$\nu_{C=N} \approx 1650 \text{ см}^{-1}$
$\nu_{C\equiv C} \approx 2200 \text{ см}^{-1}$	$\nu_{C\equiv N} \approx 2250 \text{ см}^{-1}$	

Деформациялык термелүүлөр деп жалпы атомдордун байланышындагы валенттик бурчтарынын өзгөрүшү аталат. δ -белгиси менен белгиленет. Чектүү углеводороддордун ИК-спектриндеги негизги жутулуу тилкелерине C-C жана C-H байланыштарынын валенттик термелүүсү $2800-3000 \text{ см}^{-1}$ аралыкта көрүнөт. Метил группасынын ν_{CH_3} валенттик термелүүсү антисимметриялуулугу $\nu_{as} = 2962$ жана симметриялуулугу $\nu_s = 2872$ аралыктарда көрүнөт. Ал эми ν_{CH_2} - метилен группасынын антисимметриялуу жана симметриялуу валенттик термелүүлөр 2926 см^{-1} жана 2853 см^{-1} аралыктарында жатат. Бул жутулуу тилкелеринин абалдары бардык алифатикалык углеводороддордо сакталат. Ал эми алардын интенсивдүүлүгү молекуладагы метил- CH_3 жана метилен $-CH_2$ группаларынын санына жараша болот. Метин ν_{C-H} группасынан валенттик термелүүсү 2890 см^{-1} аралыгында начар тилке абалында көрүнөт. Жогоруда көрсөтүлгөн группалардын деформациялык термелүүлөрү да мүнөздүү жутулуу тилкелерден болуп саналат. Метил - CH_3 группасынын деформациялык термелүүсүнүн жутулуу тилкелери $\nu_{as} = 1460 \text{ см}^{-1}$ жана $\nu_s = 1380 \text{ см}^{-1}$ аралыктарды көрүнөт. Ал эми метилен - CH_2 группасынын деформациялык термелүүлөрү 790 см^{-1} жана 720 см^{-1} аралыктарда жатат.

Чыңалуу абалындагы шакекчедеги группалардын жутулуу тилкелери жогорку жыштыктагы термелүү тилкелерин карай жылышкан абалында болот. Мисалы, циклопропандын жутулуу тилкеси 3040 см^{-1} аралыкта байкалат. Ал эми деформациялык термелүүсү 1452 см^{-1} -ге чейин жылышкан абалда болот.

Чексиз каныкпаган этилендик углеводороддор кош байланыштагы валенттик термелүүсүнүн жутулуу тилкеси 3000 см^{-1} аралыктан жогоруда байкалат. Метилен $>CH_2$ группасынын

мүнөздүү жутулуу тилкеси 3095 см^{-1} жана 3075 см^{-1} аралыкта жатса, ал эми $>\text{CH-R}$ группасынын жутулуу тилкеси 3040 см^{-1} жана 3010 см^{-1} аралыкта көрүнөт. Структуралык анализ үчүн 1000 см^{-1} жана 800 см^{-1} аралыктагы $\nu_{\text{C-H}}$ байланышынын деформациялык термелүүлөрүндө пайдаланышат. $\nu >\text{C}=\text{C}<$ байланышынын валенттик термелүүсүнүн жутулуу тилкеси 1680 см^{-1} жана 1640 см^{-1} аралыкта начар интенсивдүүлүк абалында байкалат. Тутумдашкан кош байланышы бар молекулалар 1650 см^{-1} жана 1600 см^{-1} аралыкта эки жутулуу тилкени пайда кылат. Бул эки тилкенин интенсивдүүлүгү тутумдаштыгы болбогон олефиндерге салыштырганда жогору болот. $\nu=\text{CD}$ тилкеси ИК-спектрде $2200\text{-}2300 \text{ см}^{-1}$ аралыкта көрүнүп, кош байланыштагы дейтерийди чектүү углеводороддогу углерод атомундагы дейтерийден кескин айырмаланат.

ИК-спектриндеги алыскы $100\text{-}400 \text{ см}^{-1}$ аралыктагы тилкелер углерод- металл байланышына караштуу термелүү тилкелери болуп саналат.

Ацетилендик углеводороддор

Үчтүк байланышы бар $\nu_{\text{C}\equiv\text{H}}$ ацетилендик группалардын валенттик термелүүсүнүн жутулуу тилкеси 3300 см^{-1} аралыкта ичке тилке түрүндө көрүнөт. Ал эми $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ байланыштын валенттик термелүүсү 2300 см^{-1} жана 2100 см^{-1} аралыкта жатат. Бул жутулуу тилкелердин интенсивдүүлүгү абдан начар болгондуктан спектрде байкалбай калышы да мүмкүн. ацетилендин моноанкилдик $\nu_{\text{R-C}\equiv\text{C}}$ туундусунун жутулуу тилкеси 2140 см^{-1} жана 2100 см^{-1} де жатса, ал эми диалкилдик $\nu_{\text{R-C}\equiv\text{C-R}}$ туундусунун жутулуу тилкеси 2260 см^{-1} жана 2190 см^{-1} аралыктарда жатат.

$\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ ацетилендин валенттик термелүүсү жана анын симметриялык туундуларынын термелүү тилкелери ИК-спектринде көрүнбөй Раман спектринде көрүнөт. Раман спектринде (комбинациялык таркалуу спектр) $-\text{C}\equiv\text{C}-$ байланыштын термелүүсү абдан интенсивдүү болуп, 1974 см^{-1} аралыкта көрүнөт. Ацетилендин газ абалындагы бир орун алмашкан туундусунун жутулуу тилкеси $2125\text{-}2120 \text{ см}^{-1}$ аралыкта көрүнөт. ИК-спектринде жана Раман спектриндеги бир орун алмашкан ацетилендин туундусунун $650\text{-}600 \text{ см}^{-1}$ аралыктагы интенсивдүү тилкелерин $\equiv\text{C-H}$ байланышын деформациялык термелүүсүнө ыйгарып жүрүшөт. Бул жутулуу тилкени сандык анализ үчүн колдонуу абдан ыңгайлуу дешет.

Жыпар жыттуу кошулмалардын ИК-спектрлери

Жыпар жытуу кошулмалардагы ν_{C-H} байланышынын термелүүлөрү 3030 см^{-1} жана 3080 см^{-1} аралыктарда бир же бир нече тилкелер түрүндө көрүнөт. Бензолдук шакекчедеги орун басарлардын абалын аныктоодо ν_{C-H} байланышынын 700 см^{-1} жана 900 см^{-1} аралыктардагы деформациялык термелүүлөрүнүн мааниси абдан чоң. Ал эми бензолдук шакекчеге мүнөздүү болгон термелүүлөрдүн жутулуу тилкелери 1630 см^{-1} жана 1480 см^{-1} аралыктарда байкалат. Бул жутулуу тилкелердин интенсивдүүлүгү кеңири диапазондо өзгөрүлүп турат. Тутумдашкан жыпар жытуу системалардын спектрлеринде бул жутулуу тилкелердин 1500 см^{-1} жана 1600 см^{-1} , 1575 см^{-1} – 1590 см^{-1} аралыктагы тилкелер чоң мааниге ээ болушат. Бензолдун термелүү спектрлерин изилдөөдө шакекчедеги үч кош байланыштын резонанстык ажыралышынын негизинде эки жыштык пайда болот. Бул жыштыктар 1600 см^{-1} жана 1500 см^{-1} аралыктарда жутулуу тилкелери көрүнөт. Бул мүнөздүү тилкелердин жыйындысы жана 3030 см^{-1} аралыктагы ν_{C-H} байланышынын валенттик термелүүсү бензолдук шакекчеге таандык экендигин жеңил эле аныктоого мүмкүнчүлүк берет. Ал эми 1500 см^{-1} толкун узундуктагы жутулуу тилкеси бензолдук шакекчени алефиндик түзүлүштөгү молекулалардан айырмалоого мүмкүндүк берет.

ν_{C-H} байланышынын жутулуу тилкелери боюнча негизги гетерошакекчелүү кошулмалардын термелүү спектрлердин жутулуу тилкелери бензолдук шакекчеге окшошуп кетет. Мисалы,

Фуран	3125 см^{-1} - 3165 см^{-1}	1500 см^{-1} - 1520 см^{-1}
Тиофен	3050 см^{-1} - 3125 см^{-1}	1040 см^{-1} - 1520 см^{-1}
Пиррол	3400 см^{-1} - 3440 см^{-1}	1500 см^{-1} - 1565 см^{-1}
Пиридин	3020 см^{-1} - 3070 см^{-1}	1430 см^{-1} - 1650 см^{-1}

8.1. Кычкылтек кармаган органикалык кошулмалар

-ОН группасынын жутулуу тилкелери.

Гидроксил -ОН группасына мүнөздүү болгон тилкесинин ν_{OH} валенттик термелүүсү 3600 см^{-1} - 2500 см^{-1} аралыкта жатат -ОН группасынын кең интервалдагы жутулуу спектринин пайда болушу молекулалар ортосундагы жана ичиндеги водороддук байланыштарды пайда кылуусу менен түшүндүрүлөт. Водороддук

байланышка катышпаган эркин абалындагы ν_{OH} -группасынын валенттик термелүүсүнүн жутулуу тилкеси ичке тилке абалда 3670 см^{-1} жана 3580 см^{-1} аралыкта көрүнөт. Ал эми ν_{OH} -ОН группасынын деформациялык термелүүлөрүнүн жутулуу тилкелери 1400 см^{-1} жана 1000 см^{-1} , 1400 см^{-1} – 1250 см^{-1} аралыктарда байкалат.

8.2. Карбонильдик кошулмалар

Карбонилдик кошулмалардын бардык түрүндө $>\text{C}=\text{O}$ карбониль группасына мүнөздүү болгон тилке көрүнөт. Алифатикалык альдегиддерде мүнөздүү болгон $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ карбониль группасынын жутулуу тилкеси 1725 см^{-1} - 1705 см^{-1} аралыкта көрүнөт. Бул жутулуу тилке циклопентанондо $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 750 см^{-1} - 1740 см^{-1} , циклобутанондо $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 1775 см^{-1} - жатат. Татаал эфирлердеги карбониль $>\text{C}=\text{O}$ группасы 1750 см^{-1} - 1735 см^{-1} аралыкта болсо, ал эми карбон кислоталарындагы $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ группасы ассоциациялануунун таасиринде $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ группасы 1720 см^{-1} - 1700 см^{-1} чейин төмөндөгөн.

$\nu_{\text{C}=\text{O}}$ карбониль группасынын валенттик термелүүсү көз карандысыз функционалдык группа катарында 1650 см^{-1} - 1850 см^{-1} аралыкта жогорку интенсивдүү жутулуу тилкени пайда кылат, бул аралыкта башка тилкелердин болбоосу сезилет.

Ар кандай кошулмалардагы $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ карбониль группасынын валенттик термелүүлөрүнүн жутулуу спектрлери төмөнкүдөй экендиги аныкталган:

(см^{-1})

Альдегиддер жана кетондор 1710 см^{-1} - 1750 см^{-1}
Карбон кислоталары 1750 - 1770 см^{-1}
Татаал эфирлерде 1735 - 1750 см^{-1}
Кислотанын амиддери 1650 - 1695 см^{-1}
Кислотанын хлорангидриддери 1785 - 1815 см^{-1}
Кислотанын фторангидриддери 1865 - 1875 см^{-1}
Кислотанын ангидриддери 1770 - 1790 см^{-1} жана 1800 - 1850 см^{-1}
(аралыкта эки тилке)

8.3. Азот кармаган органикалык кошулмалар

Аминдер $\text{N}_{\text{H-N}}$ байланышынын 3500 см^{-1} - 3000 см^{-1} аралыктагы валенттик термелүүсүнүн жутулуу тилкелери эң мүнөздүү тилкелер деп табылган. Биринчилик аминдер бул аралыкта эки тилкени $\nu_{\text{AS}}=3500 \text{ см}^{-1}$ жана $\nu_{\text{S}}=3400 \text{ см}^{-1}$ пайда кылышат. Ал эми экинчилик аминдер бир тилкени гана көрсөтүшөт. Молекулалар ортосундагы ассоциацияланган байланышка катышкан $\nu_{\text{N-H}}$ группаларынын

жутулуу тилкелери ν_{N-H} эркин тилкесине салыштырганда төмөн болот. Биринчилик аминдердин ν_{N-H} байланышынын деформациялык термелүүсүнүн жутулуу тилкеси δNH_2 1650-1580 cm^{-1} жана 900-650 cm^{-1} аралыктарда көрүнсө, ал эми экинчилик аминдердин деформациялык термелүүсүнүн жутулуу тилкеси 1600-1500 cm^{-1} аралыкта жатат. үчүнчүлүк аминдерде мүнөздүү жутулуу тилкелери болбойт.

Аминдердин туздарынын валенттик термелүүлөрүнүн жутулуу тилкелерин 3000-2200 cm^{-1} аралыктардан табышат.

8.4. Кислотанын амиддери

Кислотанын амиддерине мүнөздүү болгон тилкелерди спектрдин эки областынан табышат. Биринчилик жана экинчилик амиддердеги ν_{N-H} байланышынын валенттик термелүүлөрүнүн жутулуу тилкелери 3500 cm^{-1} -3100 cm^{-1} аралыкта көрүнөт. Ал эми 1690 cm^{-1} -1500 cm^{-1} аралыктагы интенсивдүү тилкелер карбонил $\nu_{C=O}$ группасынын валенттик тилкелери жана δNH_2 амин группасынын деформациялык термелүүлөрүнүн тилкелери болуп саналат. Жогорку жыштыктагы «Амид-1» дин тилкеси 1690 cm^{-1} -1630 cm^{-1} аралыкта жатса, ал эми «Амид-2» нин тилкеси 1620 cm^{-1} -1590 cm^{-1} болуп биринчилик амиддерге таандык болсо, 1550 cm^{-1} -1570 cm^{-1} аралыктагы тилкелер экинчилик амиддерге таандык деп карашат.

Нитрилдердин молекуласындагы ν_{C-N} группасынын валенттик термелүүсүнүн жутулуу тилкеси 2260 cm^{-1} -2240 cm^{-1} аралыкта көрүнөт. Ал эми молекуладагы тутумдашкан байланыш $\nu_{C=N}$ группасынын жутулуу тилкесин 20-30 cm^{-1} төмөндөтөт. $\nu_{C=N}$ группасынын эркин валенттик термелүүсүнүн жутулуу тилкеси 1680 cm^{-1} -1620 cm^{-1} аралыктан табылат.

8.5. Нитрокошулмалар

Молекуладагы νNO_2 группасынын мүнөздөгөн спектрде эки жутулуу тилке көрүнөт. Биринчиси $\nu S-NO_2$ -1370 cm^{-1} -1390 cm^{-1} , экинчиси- $\nu_{AS}-NO_2$ -1550 cm^{-1} -1580 cm^{-1} . эгерде молекуда тутумдашкан байланыш болгон болсо, анда тилке төмөнкү жыштыктагы аралыкка жылышат: $\nu S-NO_2$ 1290 cm^{-1} -1360 cm^{-1} жана $\nu_{AS}-NO_2$ 1500 cm^{-1} -1550 cm^{-1} .

8.6. Башка атомдорду кармаган органикалык кошулмалар. Галогендик кошулмалар

Составында С-Н байланышы болгон кошулмалардын термелүү жыштыгы 1400 см^{-1} ден 1000 см^{-1} чейин аралыктарда болгондуктан спектрдеги мүнөздүү тилкесинин аныкталышы кыйынчылыкка турат. Составында NC-Cl байланышы бар кошулмалардын валенттик термелүүсүнүн жутулуу тилкеси 750 см^{-1} - 700 см^{-1} болсо, ал эми $\nu_{\text{C-Br}}$ байланышынын жутулуу тилкеси 600 см^{-1} - 500 см^{-1} аралыкта көрүнөт.

$\nu_{\text{C-Cl}}$	$\nu_{\text{C-Br}}$	$\nu_{\text{C-I}}$
$550\text{-}850 \text{ см}^{-1}$	$515\text{-}690 \text{ см}^{-1}$	$500\text{-}600 \text{ см}^{-1}$

Фосфор органикалык кошулмалардагы $\nu_{\text{P-H}}$ байланышынын жутулуу тилкеси 2440 см^{-1} - 2350 см^{-1} аралыкта, ал эми $\nu_{\text{P=O}}$ байланыштыгы 1350 см^{-1} - 1150 см^{-1} аралыкта интенсивдүү тилке болуп көрүнөт. Ал эми $\nu_{\text{P-O-R}}$ группасынын жутулуу тилкеси 1050 см^{-1} - 995 см^{-1} болсо, $\nu_{\text{P-O-At}}$ группасыныкы 1240 см^{-1} - 1190 см^{-1} аралыкта көрүнөт.

8.7. Күкүрт кармаган кошулмалар

Күкүрт органикалык кошулмалардын составындагы $\nu_{\text{S-H}}$ байланышынын ИК-спектрдеги мүнөздүү тилкеси 2600 см^{-1} - 2550 см^{-1} , күкүрт кислород $\nu_{\text{S-O}}$ байланышындагы мүнөздүү жутулуу тилкеси 1070 см^{-1} - 1030 см^{-1} , ал эми ν_{SO_2} байланышында антисимметриялуу термелүүсүнүн жутулуу тилкеси $\nu_{\text{as}} = 1350 \text{ см}^{-1}$ - 1330 см^{-1} симметриялуу термелүүсүнүкү $\nu_{\text{s}} = 1160 \text{ см}^{-1}$ - 1120 см^{-1} . SO_3H $\nu_{\text{AS}} = 1260 \text{ см}^{-1}$ - 1150 см^{-1} $\nu_{\text{s}} = 1080 \text{ см}^{-1}$ - 1010 см^{-1} аралыктардан аныкталат.

ИК-спектриндеги алыскы 100 см^{-1} - 400 см^{-1} аралыкка жалаң гана углерод-металл байланышынын термелүүсү келип түшөт.
 $\nu_{\text{C-Me}}$ (100 см^{-1} - 400 см^{-1})

Кээ бир жогорку молекулалуу кошулмалар үчүн эриткичтердин түрлөрү

Таблица 2

Полимерлер	Эриткичтери
Карбоцептик полимерлер Полиэтилен	Жылыткан кезде: кайноо температурасы жогору болгон ароматтык углеводороддор (мисалы, декалин)
Поливинил хлорид	Циклогексанон, метилциклогексанон, тетрагидрофуран, нитробензол, начар эриткичтер: диоксан, метилэтилкетон
Хлордонгон поливинил хлорид	Ацетон, бензол, толуол, циклогексанон, тетрагидрофуран, диоксан, метиленхлорид, хлороформ, хлорбензол.
Полистирол	Хлороформ, метиленхлорид, бензол, толуол, 0-кислол, м-кислол, төрт-хлордуу углерод, тетрагидрофуран, диоксан, бутилацетат, этилацетат, татаал эфирлердин аралашмасы
Поливинил ацетат	Органикалык эриткичтердин көпчүлүгү: (бензинден, декалинден, суусуз серный эфирден жана спирттен башкалары)
Поливинилден хлорид	Жылытуу менен: циклогексанон, о-дихлорбензол, тетрагидрофурилспирт.
Поливинил карбазол	Хлороформ, тетрахлорэтан, хлорбензол, диоксан, циклогексанон, бензилацетат, суу, глицерин, гликоль.
Поливинил спирт	Суу, глицерин, гликоль

Поливинил формаль	Хлороформ, дихлорэтан, этиленхлоргидрин, трихлорэтанол, бензил спирт, тетрагидрофуран, диоксан, метилциклогексанол.
Поливинил ацеталь	Хлор кармаган углеводороддор, спирттер, кетондор жана татаал эфирлер, тетрагидрофуран, диоксан, ацетали.
Поливинилметил жөнөкөй эфир	Органикалык эриткичтер (бензинден башкасы)
Поливинилэтил жөнөкөй эфир	Иш жүзүндө бардык органикалык эриткичтер
Поливинил бутил жөнөкөй эфир	Бардык органикалык эриткичтер (метил-, этил спирттерден, ацетондон башкасы)
Политрифтор хлор этилен	Жылытуу аркылуу: о-хлорбензилтрифторид, фтордолгон тетра жана пентахлорпропан.
Поливинил пирролидон	Суу, спирттер, метиленхлорид, ацетон, хлоргидрин, сүт кислотасынын эфири.
Полиметилметакрилат	Хлороформ, бензол, диоксан, тетрагидрофуран, толуол, ацетон.
Полиакрилонитрил	Коюлтулган күкүрт кислотасы (ажыратуу менен эритет), жылытууда диметилформалид, бутирлактон.
Поликонденсация жана баскычтуу полимеризация жолу менен синтезделген продуктылар Нейлон-6, (капрон, перлон)	Коюлтулган күкүрт жана кумурска кислоталары, фенол, м-крезол
Нейлон-6,6	Жогоркулар
Полиуретан	Коюлтулган күкүрт кислотасы, фенол, м-крезол, жылытуу менен кумурска кислотасы, о-дихлорбензол, нитробензол.
Сополиамиддер	Коюлтулган күкүрт жана кумурска кислоталары, фенол, м-

	крезол.
Алифатикалык полиэфирлер (щавель кислотасынын жана гликолдун)	Эриткичи жок
Жогорку диолдордун жана дикарбон кислоталарынын полиэфирлери	Хлороформ, хлорбензол, метилен хлорид, диоксан, тетрагидрофуран, толуол, бензол, нитробензол.
Гликолдун жана терефтал кислотасынын полиэфирлери (терилен)	Коюлтулган күкүрт кислотасы, жылытуу менен фенол, м-крезол, ксилол, дифенил, нафталин, α -метилнафталин, нитробензол.
Жаратылыш полимерлери жана алардын туундулары Целлюлоза	Жез аммиак эритмеси, тетраэтиламмонийдик негиз.
Экинчилик ацетилцеллюлоза	Ацетон, уксус этилэфери, тетрагидрофуран, диоксан, метилхлорид, спирт, нитролитан, м-крезол, фенол, диметилформамид.
Триацетатцеллюлоза	Циклогексанон, кумурска кислотасы, диоксан, хлороформ, метиленхлорид.
Нитратцеллюлоза	Күкүрт эфири жана этил спирттин аралашмасы, спирттер, ацетон.
Амилопектин жана гликоген	Суу
Амилопектиндин жана гликогендин триацетаты	Циклогексанон, кумурска кислотасы, диоксан, хлороформ, метиленхлорид.
Каучук	Бензин, бензол, толуол, ксилол, татаал эфирлер, кетондор, хлордонгон углеводороддор.
Хлоркаучук	Ацетон, татаал эфирлер, бензол, толуол, хлороформ, дихлорэтан, жөнөкөй эфирлер, циклогексан, тетрагидрофуран, диоксан.

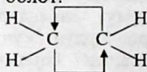
Химиялык байланыштардын типтери жана алардын органикалык заттардын молекуласындагы атомдордун бири бирине тийгизген таасири

Органикалык кошулмалардын түзүлүшүн окуп үйрөнүүдө химиялык байланыштардын төмөнкүчө түрлөрү бар: жөнөкөй (одинардык) байланыш, кош жана үчтүк байланыш, координациялык (донордук акцептордук) химиялык байланыштардын типтери ж.б.

Бул байланыштардын бардыгы коваленттик болуп, б.а. иондук байланыштагыдай ар түрдүү заряддардын электростатикалык тартылышы эмес, а электрондордун тжупталышы болуп эсептелет. Коваленттик байланыштардын бардык түрү белгилүү бир физикалык параметрлер- мейкиндиктеги багыттары боюнча, энергиясы, полярдуулугу, байланыштагы узундугу ж.б.у.с. болуп мүнөздөлөт. Жөнөкөй (δ -сигма) байланыштар С-С жана С-Н дагы аз энергиясы кичине полярдуулугу менен айырмаланышат. Бул көрсөткүчтөр менен С-С жана С-Н байланыштар өзгөчө туруктуулукка ээ болушат. Органикалык кошулмалардагы С-Х окшогон калган коваленттик жөнөкөй байланыштардын бардык түрү аз энергияга, чоң полярдуулукка ээ болушат, ошого жараша С-С жана С-Н, байланыштарына караганда химиялык реакцияларга абдан активдүү катышышат. δ - байланыштарындагы электрондук булутчалардын тыгыздыгы молекуладагы атомдордун ядролук туташтыруучу сызыктар боюнча бөлүштүрүлгөн. sp^3 - гибриддик абалдагы углерод атомундагы төрт δ -байланыш мейкиндиктеги конфигурациясы тетраэдр формасында бурч боюнча $109^{\circ}28'$ түзөрү белгилүү. Ал эми молекулада электрондук булутчалардын тыгыздыгынын бөлүштүрүлүшү боюнча өзгөчө абалга ээ. Атап айтсак этилендин молекуласын ала турган болсок углероддун эки атому водороддун төрт атому менен беш δ -сигма (бир байланышы (п-пи) аркылуу кармалып турат. Эки углероддун атомундагы эки р-мүнөздөгү электрондор (р-арбиталдар) карама-каршы багыттары боюнча бири-бири менен жупташып, жаратылыш боюнча түп тамырынан бери айырмаланган экинчи бир байланыш п-байланышын пайда кылат (π -сүрөт). Бул байланышты «көлөмдүү сегиздиктердин» р- орбиталдардын аракеттенүүсүнүн натыйжасы деп кароого болот. Бул р- электрондук булутчалардын тыгыздыгынын бири-бирин каптап калуусу параллелдүү болгондугуна же тегиздикке перпендикулярдуу (I) болгондо гана п-

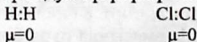
байланыштын пайда болушун күтүүгө болот. Демек, жогоруда -сүрөттө көрсөтүлгөндөй чексиз каныкпаган (этилендик) углеводороддордун орун басарлары бир тегиздикте жатышып, бурч боюнча бардык байланыштары 120° кА барабар болушат. Этилендин молекуласы үчүн бул геометриялык жайланыштын бузулушу ыңгайлуу эмес, себеби, андай болгондо р-орбиталдарынын өз ара аракеттенүүсү начарланган болор эле.

Л. Полингдин кош байланыш боюнча сунуш кылган модели тажрыйбада алынган натыйжага туура келет. Бул моделде эки бирдей байланыш магнит тааласындагы карама-каршы күч сызыктар түрүндө көрсөтүлөт. Байланыштын мындай түрүн π -байланышы деп да атаого болот.



10.1. Байланыштардын поляризацияланышы жана индукциялык эффект

Эгерде коваленттик байланыш бирдей атомдордон турган молекулада пайда болсо (мисалы, H_2 , X_2 -галогендердин молекуласында), анда жуп электрондор эки атомдун же эки партнердун борборунда бирдей санда жайланышкан болот. Мындай молекулалардын диполдук учуру нөлгө барабар болот. Коваленттик байланыштын мындай түрүн уюлсуз коваленттик байланыш деп айтышат. Мисалы, водороддун жана хлордун молекуласынын электрондук түзүлүшү төмөнкүчө болот:



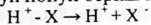
Эгерде коваленттик байланыштагы электрондук жуптар ар түрдүү атомдорду байланыштырып турса, анда молекулада башкача кырдаал (абал) түзүлөт. Маселен, HCl дун молекуласында коваленттик жуп электрон хлордун атомун көздөй жылышкан абалда болот, себеби хлордун атому электрдик терс касиетке ээ. Ошондуктан хлоратомунун айланасында электрондук булутчалардын тыгыздыгы водороддун тегерегиндегиге караганда көбүрөөк болот.



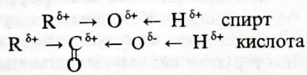
Валенттик жуп электрондордун бул сыяктуу жылышуу кубулушу электрондордун поляризацияланышы деп аталат. Муну коваленттик байланыштын уюлдуу түрү деп карашат. Жогоруда көрсөтүлгөн хлордуу водороддун молекуласында эки уюл (диполь)

пайда болду. Мындай молекулалардын чен бирдиги үчүн көбүнчө диполдук учурду колдонушат. Эки заряддын чен бирдиги үчүн көбүнчө диполдук учурду колдонушат. Эки заряддын жогоруда водороддуку, хлордуку) аралыгынын (узундугунун 1- дин) электрондук зарядына болгон көбөйтүндүсү турактуу чоңдук болот да, бул чоңдукту диполдук момент деп аталып μ (мью) тамгасы менен белгиленет. Бул чен бирдигин немец Дебай тарабынан сунуш кылгандыктан кээде Дебай менен да өлчөшөт. Дебай ($ID=10^{-18}$ электростатикалык бирдикке барабар).

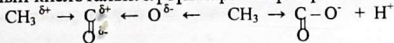
Молекулада коваленттик байланышта турган жуп электрондордун электрдик терс касиетке ээ болгон атом, же атомдор тобуна карай жылышуу кубулушун (электрондордун поляризацияланышын) индукциялык натыйжа деп аташат. Молекулада атом, же атомдор тобунун бири бирине ушундайча таасир этүүсүнүн натыйжасында заттын касиети түп тамыры менен өзгөрүүгө дуушар болот. Анда, индукциялык натыйжанын жардамы менен органикалык кошулмалардын кислоталык касиеттерин карап көрөлүчү. Кошулмалар кислоталык касиетке ээ болушу үчүн диссоциацияга учураган кезде водороддун ионун бериш керек.



Молекулада х канчалык терс электрлүү касиетке ээ болсо, коваленттик байланыштагы жуп электрон ошончолук х ти көздөй күчтүү поляризацияланган болот. Натыйжада нх молекуласы диссоциация кезинде аниондорго оңой ажырашат. Водороддун протонунун концентрациясы канчалык көп болсо, демек НХ ошончолук күчтүү кислота болот. Эгерде бир атомдуу спирттерди ала турган болсок коваленттик байланыштагы жуп электрондордун поляризацияланышы (жылышы) төмөнкүчө болмок:



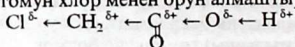
Спирттин молекуласында байланыштагы жуп электрондор кислороддун атомун көздөй жылышкан абалда болушат, бирок да эриткичте (ссуда) эриген кезде иондорго диссоциацияланбайт. Ошондуктан спирттер негиздерге да кислоталарга да кирбей касиеттери боюнча нейтралдык абалга ээ болот. Ал эми, бир негиздүү кислоталардын молекуласында жуп электрондордун жылышы (поляризацияланышы) өзгөчөрөөк болот. Уксус кислотасынын кислоталык күчүн карап көрөлү:



Бул жерде коваленттик жуп электрондор карбонил тобундагы (C=O) кислороддун атомун көздөй жылышкан абалда болот. Натыйжада кислороддун атомунун (C=O) тегерегиндеги электрондук булутчалардын үлүшү гидроксил тобундагы (-OH) кислороддун атомунун тегерегиндеги электрондук булутчалардын үлүшүнө краганда көптүк кылат. Анын мындайча болушун төмөнкүчө далилдөөгө болот. Кислоталардын, альдегиддердин, кетондордун молекуласында карбоксил тобу (C=O) өзгөчө абалга ээ. Углерод менен кислороддун ортосундагы байланыштын «стандарттык» деп аталган диполдук моменти:

$$\text{C-O } \mu = 1,2 \text{ D-ге барабар}$$

Эреже боюнча карбоксил тобунун диполдун учуру ушунун эки эселенгенине башкача айтканда 2,4 Д барабар болуш керек эле. Физикалык методдордун жардамы менен (рентгеноструктуралык анализ ИК- спектроскопия) өлчөнгөн кезде карбонил тобунун диполдук учуру $\mu = 2,7\text{Д}$ барабар болгон. Бул болсо уксус кислотасынын молекуласындагы коваленттик жуп электрондордун карбонил тобундагы кислороддун тегерегине көп топтолгондугун ырастайт (далилдейт). Бул жерде индукциялык натыйжанын (жуп электрондордун жылышуу багыты) багыты боюнча +J жана -J болот. Башкача айтканда, байланыштагы жуп электрондорду өзүнөн берген атом, же атомдор тобунун индукциялык натыйжасынын багыты оң (+J) ал эми өзүнө тартуучу атом, же атомдор тобунун индукциялык натыйжасынын багыты терс (- J) болот. Эгерде уксус кислотасындагы метил радикалынын бир водороддун атомун хлор менен орун алмаштырып көрөлү:

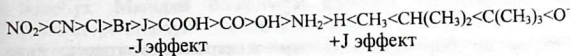


Монохлоруксус кислотасында терс электрдүү элемент кислород эмес, а хлор болуп калды. Коваленттик жуп электрондордун жылышуу багыты молекулада хлордун атомун көздөй багытталат. Натыйжада, монохлоруксус кислотасындагы гидроксил тобундагы водороддун атому кислород менен начар байланышып калат. Диссоциацияга учураган кезде водороддун ионунун концентрациясы уксус кислотасынын диссоциациясы кезиндеги водороддун ионуна салыштырганда алда канча көп болот. Демек, монохлоруксус кислотасы, уксус кислотасына караганда күчтүү кислота болуп саналат. Эгерде монохлоруксус кислотасындагы метилен тобунун (-CH₂-) эки водороддун кезеги менен хлор атомуна алмаштырсак, анда пайда болгон заттын кислоталык күчү дагы да артат.

Мисалы:

		Ка. 10^5
Уксус кислотасы	CH_3COOH	1,82
Хлоруксус кислотасы	$\text{Cl-CH}_2\text{-COOH}$	155
Дихлоруксус кислотасы	$\text{Cl}_2\text{-CH-COOH}$	5100
үчхлоруксус кислотасы	$\text{Cl}_3\text{C-C-COOH}$	120000
Май кислотасы	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)-COOH}$	1,5
Хлормай кислотасы	$\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-}\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}\text{-COOH}$	139

Индукциялык эффект органикалык кошулмалардын молекуласындагы коваленттик жуп электрондук жылышы болуп эсептелип, молекуланын кислоталык касиети огана көрсөтпөстөн молекуланын башка касиеттеринин өзгөрүшүнө да себепчи боло алат. Атом же атомдор тобу индукциялык натыйжанын күчү боюнча мындайча жайланышат:

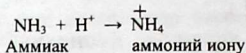


Бул мисалдан көрүнүп тургандай шкаладагы атом же атомдор топторунун водородко чейинкиси индукциялык натыйжасынын багыты терс (-J), ал эми водороддон кийинкилери (+J) болот.

10.2. Эркин электрондук жуптар. Донордук-акцептордук байланыштар

Элементтердин мезгилдик системасында углероддун он жагында жайланышкан элементтердин атомдору көпчүлүк кошулмаларда химиялык байланыштарды пайда кылууда алардын бардык валенттик электрондору толук пайдаланылбайт. Көпчөлүк учурда химиялык байланыштарга катышпаган мындай жуп электрондорду «эркин» жуп электронлор деп аташат. Мындай «эркин» жуп электрондордо үч валенттүү азотто, кислороддо жана галогендердин атомдорунда бар.

Аминдерге аммиактын органикалык кошулмаларына азоттогу «эркин» жуп электрондор негиздик касиетти берет. Бул жөнүндө орто мектептин органикалык химия курсунда да айтылат. Эгерде биз аммоний ионун (NH_4) алып көрсөк анда төрт N-H байланышы коваленттүү байланыш жана бирдей касиетке ээ экендигин билебиз. Ошондой эле төртүнчү N-H байланыш азоттогу жуп электрон аркылуу водороддун протону менен пайда болгондугуна да күбө болобуз.



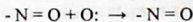
Бул жерде протонго азот өзүнүн иону жуп электронун бергендиктен донор деп ал эми протон жуп электронду азоттон алгандыктан акцептор деп аталып калат. Бул терминдерди пайдаланып, аммиактын жана аминдердин протон менен болгон химиялык байланыштарын донордук-акцептордук байланыш деп аташат. Демек, донор болуш үчүн ашыкча электрондорго ээ болуш керек, ал эми акцепторго жалаң эле водороддун протону болушу шарт эмес. Кээде сырткы электрондук катмары толо элек нейтралдуу атомдор да акцептордук касиетке ээ болот. Мындай донордук – акцептордук өз ара аракеттениши деп анын дагы бир түрү семиполярдык байланышты көрсөтсөк болот. Анда эмесе нитротоптун түзүлүшүн карап көрсөк.



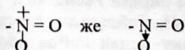
Эгерде ар бир таякчаны эки электронго эсептесек, анда азоттогу беш таякча он электронго барабар болор эле. Анда электрондук теориянын көз карашы боюнча алганда 10-электрондуу коваленттик байланыш болушу мүмкүн эместиги далилденет. Нитротоптун чыныгы түзүлүшүн билүү үчүн нитрозокошулмаланын окистенүү реакциясын «жарым электрондук» түзүлүштө карап көрөлү.



нитрозокошулма



Жогоруда көрсөтүлгөн нитрозо (-N=O) тобун окистендирүүдө донор азот, ал эми акцептор болуп, кислород атому алынат. Кислород атомунун сырткы электрондук катмарында алты электрону болуп, туруктуу катмарга (октеттик- сегиздик) жетиши үчүн дагы эки электрон жетишпегендигин көрөбүз. ошол жетишпеген эки электронду азоттон алып, натыйжада азот менен кислороддун ортосунда коваленттик байланыш пайда болгондугун көрөбүз. Азот кислороддун атомуна өзүнүн жуп электронун берип (+) заряддалат да, ал эми кислород болсо азоттун эсебинен өзүнүн сырткы электрондук катмарын сегизге (октеттик) толуктап (-) терс заряддалат. Азоттун (+) оң, кислороддун (-) терс зарядын көрсөтүү менен биз нитротоптун чыныгы түзүлүшүн төмөнкүчө жаза алабыз.

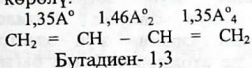


Азот, кислород ортосундагы байланыш семиполярдуу (semi-жарым) байланыш деп аташат, себеби коваленттик жана иондук

байланыштардын аралашмасы да боло алат. Ошондой болсо да, нитротоптун түзүлүшүн семиполярдык байланыш толук түшүнүк бере албайт. Ал эми нитротоптун түзүлүшүнө толук түшүнүк бериш үчүн мезомерия кубулушуна кайрылуу керек.

10.3. Тутумдаштык эффект

Тутумдаштык кубулуштун кош байланышы бар молекулалардагы п - жана атомдордогу ашыкча р - эркин жуп электрондордун кыймылдуулугу же алардын өз ара аракеттенүүсүнүн натыйжасы деп да кароого болот. Тутумдаштык кубулуш айрыкча кош жана жөнөкөй байланыш менен кезектешип жайланышкан диендик углеводороддордун молекуласында ачык-айкын байкалат. Тутумдаштык байланыштагы молекулаларда п-жана р- «эркин» жуп электрондор бир жерде туруп калбастан, бүт молекулалык система боюнча бирдей бөлүштүрүлгөндүгүнө күбө болубуз. Мындай болушунун себебин тутумдаштык диендик углеводороддордун молекуласынын спектриндеги атомдор ортосундагы аралыктар жөнүндөгү маалыматтар ага ачык-айкын далил боло алат. Мисалы, бутадиен- 1,3 молекуласындагы атомдор аралыгын карап көрөлү.

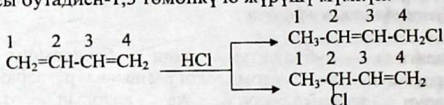


Атомдор ортосундагы стандарттык аралыктар:

Жөнөкөй байланышта	C - C	1,54 Å°
Кош байланышта	C = C	1,33 Å°
үчтүк байланышта	C ≡ C	1,20 Å°

Бутадиндин молекуласында 1 жана эки углероддун ортосундагы байланыш «стандарттык» сан мааниси 1,33 Å° болуунун ордуна 1,35 Å°, ал эми 2 жана 3 углероддун атомунун ортосундагы байланыш «стандарттык» сан мааниси 1,54 Å° ордуна 1,46 Å° экендигин рентгеноструктуралык анализ далилдеди. Молекуладагы байланыштардын узундугунун мындай өзгөрүшүн, п- электрондордун бардык байланыштар боюнча «аздыр-көптүр» бирдей бөлүштүрүлдү деп кароого болот. Мындай касиетке ээ болгон тутумдаштык кошулмалар өзгөчө туруктуулук касиетке ээ болушат. Тутумдаштык системадагы молекулалардын ички энергиясы типтеш бирок тутумдаштык эмес молекулалардын ички энергиясына (3,5 ккал/моль) бензолдукуна краганда анчалык көп

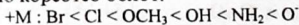
эместиги менен өзгөчөлөнөт. Эми бензолдун молекуласы буга караганда он эсеге көптүк кылат. Ушунун негизинде тутумдаштык молекулалар кошулуу реакциясына кош байланыш гана эмес, негизинен бүткүл молекулалык система катышат. Кошулуу реакциясы бутадиен-1,3 төмөнкүчө жүрүшү мүмкүн.



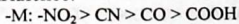
Молекулада (тутумдаштык) p- жана «эркин» жуп электрондордун ушундайча бөлүштүрүлүшүнүн натыйжасында пайда болгон кубулушту тутумдаштык кубулуш же тутумдаштык натыйжа (С-эффект) деп атоого болот. Тутумдаштык системада индукциялык натыйжадан айырмаланып, дагы бир атомдордун өз ара таасири мезомердик натыйжа чоң мааниге ээ.

10.4. Мезомердик эффект

Мезомердик натыйжа тутумдаштык системадагы өзгөчө электрондордун «эркин» жуп электрондордун жылышы (поляризацияланышы) болуп саналат. Атомдордун өз ара таасиринин бул түрүндө «эркин» жуп электронунун жалпы системага берген атом же атомдор тобунун багыты оң (=M) же өзүнө тартып алса, багыты терс (-M) болот. Оң мезомердик натыйжага ээ болгон атом же атомдор тобу (электронодонорлор) төмөнкүчө көрсөтсө болот:



Бул топтордун өзгөчөлүгү өздөрүндөгү ашыкча «эркин» жуп электрондордун жалпы тутумдаштык системага беришет. Ал эми мезомердик эффекттинин багыты терс болгон (электроноакцепторлор) атомдор топторунун жайлашышы мындайча белгиленет:



Бул топтордогу атомдор оң ионго ээ болгондуктан тутумдаштык системадан электрондорду өздөрүнө тартышат. Индукциялык, мезомердик натыйжанын багыттары бири бирине дал келүүсү да (-NO₂, -CN, -COOH) ошондой эле карама-каршы багытта (галогендер, -OH, -NH₂) болушу да мүмкүн. спирттерге караганда фенолдор кислоталык касиетке ээ экендигин бул эки эффекттин жардамы менен билсе болот. Индукциялык натыйжанын багыты фенолдун молекуласында (-J) ал эми мезомердик натыйжанын багыты +M оң болот.

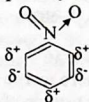


Фенолдун молекуласында дагы бир үчүнчү күч тутумдаштык (С-эффект) деп аталган бензолдук шакекчедеги күч гидроксил тобунун химиялык байланыштагы коваленттик электрондорду өзүнө тартат. Натыйжада, гидроксил тобундагы кислород менен водороддун ортосундагы байланыш начарлайт да, фенол эриткичте ажырап водороддун ионун пайда кылат. Ал эми ушунун өзү фенол кислоталык касиетке ээ болду дегендикке барабар. Эгерде фенолдун эритмесине көк лакмус кагазын таштасак, ал бир аз кызыл түскө боелот. Бензолдук шакекче болсо, он тобунан келген электрондордун эсебинен байыйт. Шакекченин электрондорго өзгөчө бай болушу анын орто же пара абалында байкалат (4-сүрөт).

Жыпар жыттуу аминдердин молекуласында да натыйжалардын тийгизген таасири болбой койбойт (5-сүрөт).



Аминдин молекуласында (5-сүрөт) азоттун «эркин» жуп электронунун мезомердик жылышы шакекчедеги электрондук булутчалардын тыгыздыгын көбөйтүп жиберет. Ушунун натыйжасында бензолдук шакекченин электрофилдик орун алмашуу реакциясына болгон жөндөмдүүлүгү күчөйт. Азоттогу «эркин» жуп электрон бензолдук шакекчедеги п- электрондор менен өз ара аракетте болгондуктан аминотобуна (-NH₂) мүнөздүү болгон негиздик касиет төмөндөйт. Муну оңой эле далилдөөгө болот. Эгерде аминдин эритмесине кызыл лакмус кагазын таштасак анда анын кызыл түсү көк түскө өтүп кетпегендигин оңой эле байкоого болот. Анда эмесе нитробензолду карап көрсөк нитротобунда (-NO₂) индукциялык жана мезомердик натыйжалардын багыты терс болгондуктан (-J-M) нитротобу эң күчтүү электороноакцептордук топторго кирет.



Индукциялык мезомердик натыйжалардын багыты бири бирине дал келгендиктен электрондук булутчалардын агымы нитротобун

(-NO₂) көздөй багытталат. Анын аркасында бензолдук шакекчеде электрондук булутчалардын үлүшү аз болуп калат да шакекченин ядросунун реакцияга жөндөмдүүлүгү төмөндөп кеткендиги байкалат. Мезомердик натыйжага мүнөздүү болгон касиет шакекченин орто жана п-пара абалында электрондук булутчалардын үлүшүн арттыраарын байкоого болор эле. Ал эми бул жерде тескерисинче болуп шакекченин о-орто, п-пара абалында электрондордун үлүшү аз м-мета абалында көбүрөөк байкалат. Ошондуктан шакекчеде электрофильдик орун алмашуу реакциясы м-мета абалында гана жүрөт. Жыпар жыттуу углеводороддордун галогендик кошулмаларында индукциялык жана мезомердик натыйжалардын таасири башкачараак боот. Маселен, хлорбензолдун молекуласында оң мезомердик натыйжага караганда(+M) хлордун терс индукциялык натыйжасы (-I) басымдуулук кылат.



Бирок мезомердик натыйжа (+M) менен шакекченин электроноакцептордук күчү, багыты боюнча дал келгендиктен хлордон электрондордун агымы шакекчени көздөй багытталат. Натыйжада, шакекченин о-орто жана п-пара абалдарында электрондук булутчалардын тагаздагынын көбүрөөк үлүшү байкалат.

Ошондуктан хлорбензолдун молекуласында электрофилдик орун алмашуу реакциясы р- орто жана п-пара абалында жүрөт. Эгерде бензолдук шакекчеге эки топтун өкүлдөрүн кийире турган болсок, булардын күчтүү мезомердик таасири шакекчедеги п-электрондорго берилет да, натыйжада заттын негиздик касиетине таасирин тийгизет. Эгерде анилиндин молекуласына нитротоптун (-NO₂) кийирсе, анын негиздик касиети төмөндөөрүн төмөнкү мисалдан көрсөк болот.



Кв $38 \cdot 10^{-14}$



$0,74 \cdot 10^{-14}$



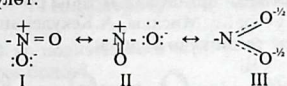
$400 \cdot 10^{-14}$



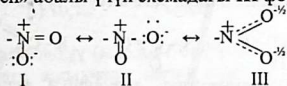
$13 \cdot 10^{-14}$

Цифралар көрсөткөндөй шакекчеге нитротоп (-NO₂) м-мета абалына караганда, о-орто жана п-пара абалында чоң таасирин тийгизди. Демек нитроанилиндин үч изомеринде үч түрдүү негиздик касиеттин болушуна бирден бир себепчи мезомердик натыйжа болот. Мезомердик натыйжанын таасири жалаң гана молекулада

байкалбастан, функционалдык топтун өзүнө да таасирин тийгизет. Мисалы, нитротоптун структуралык түзүлүшү төмөнкүчө көрсөтүлөт:



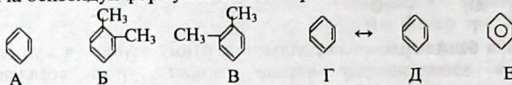
Бул белгилерде кислороддун бир атому өзүндө үч жуп (алты) «эркин» электрондорду өзүндө кармап туруп, коваленттик байланышты азоттогу жуп «эркин» электрондордун эсебинен пайда кылат. Азоттун атому жуп электронун кислородко бергендиктен оң (+ плюс) заряддалып калат. Ал эми кислороддун атомунда жуп (алты) электронду кармап тургандыктан терс (-минус) заряддалат. Натыйжада, азот менен кислороддун ортосунда электрондук булутчалардын кайрадан бөлүштүрүлүшү жүрүш керек болуучу. Мындай болгондо азот менен кислороддун ортосунда кош байланыш пайда болуп, азот беш коваленттүү (10-электрондуу) болот эле. Бирок мындайча болушу мүмкүн эмес. Кислороддун экинчи атому менен да ушул эле сөздү кайталоого туура келет. Себеби нитротобундагы (-NO₂) кислороддун эки атому тең бирдей касиетке ээ болуп, азоттогу «эркин» жуп электрондорду өздөрүнө (кислороддун атомдору) бирдей санда тартууга аракет кылат. Ошондуктан, электрондун жылышуу багытын стрелка менен көрсөтүп, электрондордун азот менен кислороддун ортосундагы «тснелген» абалы үчүн схемадагы III формула кабыл алынат.



Схемада көрсөтүлгөн I, II –форма мезоформа деп аталат. Ал эми бул кубулуштун өзү мезомерия кубулушу деп аталат. Бул жерде мезомерия кубулушун изомериянын бир түрү болгон таутомерия менен алмаштырууга эч качан мүмкүн эмес. Себеби, таутомериядагы ар бир форманы (молекуланын түрүн) эркин түрдө бөлүп алууга же анализ жүргүзүүгө мүмкүн. ал эми схемада көрсөтүлгөн нитротоптун (NO₂) ар бир абалын эркин бөлүп алууга мүмкүн эмес. Бул нитротоптун үч абалын англиялык химик Уэланд схемадагы биринчи формуланы – ат, экинчиси-эшек, ал эми үчүнчүсү болсо ат менен эшектин гибриди качыр деп абдан образдуу салыштырган.

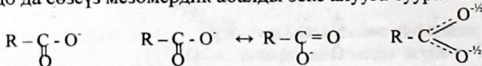
Бирок схемадагы III формуланын жарымы Iге, жарымы II ге таандык дегендикке жатпайт, башкача айтканда качырдын жарымы

ат, жарымы эшек эмес, бүтүндөй башка жаныбар. Заттардын чыныгы формуласына чейинки ар түрдүү аралык формулалары же заттардын мезомердик формалары, органикалык жана органикалык эмес кошулмаларда көп эле учурайт. Мисалы, А. Кекуленин сунушу боюнча бензолдун формуласы төмөнкүчө болгон:



Бензолдун биринчи формуласында (А) шакекчеде үч кош байланыш үч жөнөкөй байланыш менен кезектешип жайланышкан. Мындай болгон учурда бензолдун орто-абалындагы эки изомерге ээ болушу керек эле (В, В- кеиллол). Бул эки изомерде биринчисинде эки метен радикалы шакекчедеги жөнөкөй байланышта турган болсо, экинчисинде кош байланышта жайланышкан болот. Бирок, ал мындай болбойт. Ошондуктан, А. Кекуле бул карама-каршылыктан чыгуу үчүн «ациляциялык абал» деген формуланы сунуш кылган. (Г.Д.)

Азыркы кездеги эксперименталдык изилдөөдө бензолдун чыныгы формуласы Е түрүндө экендиги аныкталды. Физикалык методдордун (рентгеноструктуралык анализ, ИК, -ЯМР-спектроскопия) жардамы менен текшергенде бензолдун молекуласында бардык С-С атомдор ортосундагы аралык $1,39 \text{ \AA}^0$ барабар экендиги аныкталды. Карбоксилат ионунун түзүлүшүн аныктоодо да сөзсүз мезомердик абалды эске алууга туура келет.



Бул карбоксилат ионунун электрондук түзүлүшүн түшүндүрүү формулада көрсөтүлгөндөй нитрогруппасына (NO_2) окшош болот. Ошондуктан схемадагы К форманы 3 жана И формалардын орточо абалы деп кароого болот. Акырында, заттардын мезомердик абалын ар түрдүү формада көрсөтүүгө болот. (3 жана И). ошондой болсо да ар кандай заттар бир гана чыныгы формулага ээ экендигин эстен чыгарбоо керек. Биз карап өткөн бул материалды молекуладагы атомдордун өз ара таасирин эң жөнөкөй формада түшүнүк берүүгө аракет жасалды. Бул жерде көп нерселер молекуладагы реакция кезиндеги динамикалык талаанын жана мейкиндиктин эффекттери, водороддун байланыштар эске алынган жок. Ошондой болсо да, бул материал атомдордун өз ара таасири жөнүндө жалпы түшүнүк берет деген үмүттөбүз.

Полимерлер боюнча тесттик эсептер

- 280 кг полиэтиленди алуу үчүн н.ш. канча кубометр этилен керек болот?
 а) 112 б) 224 в) 336 г) 448 д) 560
- Дивинилди бромдоо реакциясы менен 9,35 гр 1,2,3,4 тетрабромбутан алынган. Н.ш. дивинилдин көлөмүн (л) аныктагыла.
 а) 1,1 б) 1,35 в) 0,68 г) 27 д) 0,56
- Дивинилди 1) этанолдон (Лебедевдин ыкмасы менен) 2) бутандан алуу реакцияларынын типтерин көрсөткүлө.
 а) 1) дегирлөө жана дегидратация 2) дегидрлөө
 б) 1) кычкылдануу 2) кычкылдануу
 в) 1) дегирлөө 2) дегидратация
 г) 1) дегидрлөө жана кычкылдануу 2) гидрлөө
 д) 1) дегидратация 2) галогендөө
- 8,96 л метандан н.ш. алынган этиленден канча көлөмдөгү (мл) абсолюттук (суусуз) этил спиртин ($\rho=0,8 \text{ г/см}^3$) алууга болот, эгер продуктынын чыгышы 88%-ти түзсө?
 а) 9,2 б) 10,12 в) 11,5 г) 20,2 д) 8
- 30 мл 96%-түү (массасы боюнча) этанолдон ($\rho=0,8 \text{ г/см}^3$) алынган дивинилге ашыкчасы менен бромду кошушкан. Канча гр бром реакцияга киргендигин эсептеп чыгаргыла.
 а) 83,5 б) 40 в) 100 г) 80 д) 41,7
- 29% массалык үлүштөгү техникалык кальций карбидинен н.ш. 260 л көлөмдөгү ацетилен алынган жана андан 12,5 гр хлорвинил синтезделген. Кальций карбидинин массасын (гр) эсептегиле.
 а) 13 б) 555 в) 11,6 г) 18 д) 8,25
- 25 л ацетиленден (н.ш.) 16 гр бензол алынды. Теориялык чыгышына карата булл чыгыш канча (%) түзөт?
 а) 25 б) 0,552 в) 29 г) 100 д) 55,2

8. Н.ш. 92% көлөмдүк үлүштөгү метаны бар 36,5 л табият газынан ацетилен алынган. Ацетиленден бензол синтезделген. Эгерде FeCl_3 катышуусу менен 4,48 л хлорду н.ш. бензолго таасир этишсе алынган бензолдон канча (гр) хлорбензол пайда болот?
- а) 28 б) 39 в) 25,5 г) 36 д) 22,5
9. н.ш. 16,8 л ацетиленден полимерлешүү реакциясы боюнча алынган бензолдон канча (гр) циклогексан алса болот? Бензолдун чыгыш (теориялык чыгышка салыштырганда 81%).
- а) 21 б) 63 в) 13,8 г) 51 д) 17
10. н.ш. 3,36 л ацетиленден полимерлешүү реакция боюнча алынган бензолдон канча көлөмдөгү (мл) м- динитробензол ($\rho=1,6/\text{мл}$) синтездесе болот, эгерде м- динитробензолдун чыгышы (теориялык чыгышка салыштырганда) 88% болсо?
- а) 5,5 б) 6 в) 4,6 г) 3,4 д) 11,8
11. 8 кг техникалык кальций карбидинен алынган ацетилен бензолду алууда колдонулат. Ушул бензолдон алынган гексахлорандын массасын (кг) аныктагыла. Эгерде карбиде 20% массалык үлүштө аралашма болсо?
- а) 3,75 б) 9,7 в) 2,9 г) 4,7 д) 12
12. Составы $(-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-)$ болгон полимерди алуу үчүн монор катары кайсы зат колдонулат ?
- а) $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ б) $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ в) CH_3-CHCl г) $\text{ClCH}_2-\text{CH}_2\text{C}$ д) $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$
13. Феноло-формальдегид чайырын алууда кайсы заттар мономер катарында колдонулат?
- а) фенол, пропиональдегид
 б) формальдегид, этанол
 в) формальдегид, фенол
 г) фенол, ацетальдегид
 д) метаналь, метанол
14. винилхлоридди полимерлештиргенде 45 кг полимер алынган. Эгерде иштеп чыгарууда жоготуу 10%-ти (массасы боюнча) түзсө, полимерлешүү даражасын эсептегиле
- а) 720 б) 50 в) 929 г) 400 д) 800
15. Синтетикалык булла капронду кайсы затты поликонденсациялоодон алууга болот?

- а) CH_3COOH б) $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{COOH}$ в) $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_5-\text{COOH}$
 г) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ д) $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$

16. Сополимерлешүү реакциясы боюнча кайсы каучук алынат?

- а) хлоропрен каучугу
 б) дивинил каучугу
 в) бутадиен каучугу
 г) бутадиен стирол каучугу
 д) изопрен каучугу

17. Дивинил каучугун алууда мономер катары кайсы зат колдонулат?

- а) $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ б) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ в) $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}_2$
 г) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ д) $\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2$

18. Капрон буласы кайсы булаларга кирет?

- а) полиэфир
 б) полиамид
 в) вискоздук
 г) жез аммиактуу
 д) жасалма

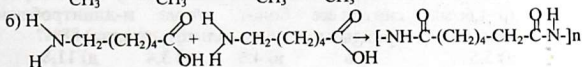
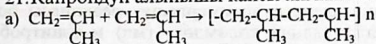
19. Кайсы зат лавсандын мономери?

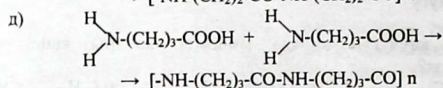
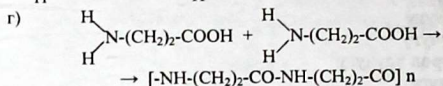
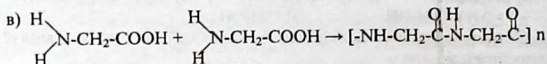
- а) амин капрон кислотасы, капролактан
 б) терефтал кислотасы, этиленгликоль
 в) терефтал кислотасы, этанол
 г) этиленгликоль, бензол кислотасы
 д) терефтал кислотасынын татаал эфири

20. Синтездик булла-лавсанды кайсы метод менен алат?

- а) полимерлешүү
 б) этерификация
 в) изомерлешүү
 г) гидрогенизация
 д) поликонденсация

21. Капрондун алынышы кайсы химиялык реакцияга туура келет?





22. Полимеризация реакциясы деп кандай реакцияны атайбыз?

- а) бирдей окшош көп молекулалардын ири молекулаларга кошулуу процесси
- б) ар кандай молекулалар кошулуп, ири молекулалардын пайда болуу процесси
- в) атомдордон молекулалардын пайда болушу
- г) жөнөкөй бөлүкчөлөрдүн кошулуу процесси

23. Полимерлешүү реакциясына жөндөмдүү кошулма?

- а) 2- метилбутан
- б) 2- метил-бутадиен-1,3
- в) 2- метилциклобутан
- г) метилбензол

24. Полимерлешүү реакцияга жөндөмдүү углеводороддор?

- а) стирол б) толуол в) бензол г) о-ксилол
- д) циклогексан

25. 16,8 л. (н.ш.) ацетиленден полимерлешүү реакциясы боюнча алынган бензолдон канча (гр) циклогексан алса болот? Бензолдун чыгышы (теориялык чыгышка салыштырганда) 81%?

- а) 21 б) 63 в) 13,8 г) 51 д) 17

26. 3,36 л (н.ш.) ацетиленден полимерлешүү реакциясы боюнча алынган бензолдон канча көлөмдөгү (мл) м-динитробензол ($\rho=1,6\text{г/мл}$) синтездесе болот, эгерде м-динитробензолдун чыгышы (теориялык чыгышка салыштырганда) 88%?

- а) 5,5 б) 6 в) 4,6 г) 3,4 д) 11,8

27.Полиэтиленди, полипропиленди, полистиролду кайсы метод менен алынышын көрсөткүлө.

- а) полимерлешүү
- б) поликонденсация
- в) изомерлешүү
- г) гидратациялоо
- д) этерификациялоо

28. Феноло-формальдегид чайырынан кагазды кошуп пластмасса алынат, анын аты кайсы?

- а) гетинакс б) карболитв) текстолит г) волокнит д) стеклопласт

29.Кайсы каучук серпилгичтиги жана бекемдиги боюнча жаратылыш каучугуна окшош?

- а) изопрен каучугу
- б) хлоропрен каучугу
- в) бутадиеп каучугу
- г) дивинил каучугу
- д) бутадиеп стирол каучугу

~1~

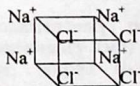
Стереохимиянын негиздери

Жаратылышта бардык заттар эки группага бөлүнүшөт: аморфтук жана кристаллдык заттар.

Эгерде слюданы же NaCl дун кесекчесин механикалык талкаланууга дуушар кылса, анда алар майдаланып белгилүү формадагы майда кристаллдарды пайда кылат. Мындай заттарды кристаллдык заттар деп аташат. Эгерде механикалык талкаланууга дуушар кылганда белгилүү эмес формадагы сыныктарды (айнек, чайырдын кесектери) пайда кылган кату заттар да белгилүү. Мындай заттарды аморфтук, б.а. формасыз заттар деп аташат. Кристаллдык заттарда иондор, атомдор же молекулалар белгилүү аралыктарда өтө так иреттүүлүктө жайгашкан. Бөлүкчөлөрдүн кристаллдарында мындай мыйзам ченемдүүлүктө жайгашуусу түйүндөрү кезектешип келген торчонун түзүлүшүн элестетет, мына ушундан кристалдык торчо деген ат келип чыккан. Бул торчолордун түйүндөрүндө кандай бөлүкчөлөрдүн болгондугуна байланыштуу иондук, атомдук жана молекулалык кристаллдык торчолор деп ажыратышат. Металлдык кристаллдык торчолор да белгилүү.

1.1. Иондук кристаллдык торчолор

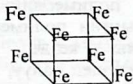
Мындай торчолор иондук бирикмелер үчүн мүнөздүү болот. Иондук торчолордун түйүндөрүндө карама-каршы заряддалган иондор болушат. Бул бирикмелердин нагыз өкүлдөрү болуп туздар саналат. Мисалы, натрий хлоридинин кристаллдык торчосунун түйүндөрүндө натрийдин жана хлордун иондору болот.



Сүрөт-4.

Атомдук кристаллдык торчолор.

Атомдук кристаллдык торчолордун түйүндөрүндө өз ара коваленттик байланыштар менен байланышкан айрым атомдор жайгашат. Анткени атомдор иондорго окшоп мейкиндикте ар түрдүү жайгаша алышат, мына ошондуктан бул учурларда ар кандай формадагы кристаллдар пайда болушат. Мисалы, темир, алмаз. Ал эми алмаздын кристаллдык торчосунун түзүлүшү мейкиндикте тетраэдр формасында болот.



Сүрөт-5.

Молекулалык кристаллдык торчолор.

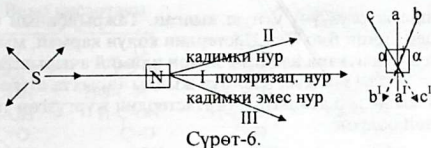
Молекулалык кристаллдык торчолордун түйүндөрүндө уюлсуз же уюлдуу молекулалар жайгашат. Заттардын кээ бир физикалык касиеттеринин кристаллдык торчолордун типтерине көз карандылыгы төмөнкүдөй: эгерде заттардын түзүлүшү белгилүү болсо, анда алардын касиеттерин алдын ала айтууга болот, же тескерисинче эгерде заттардын касиеттери белгилүү болсо, анда алардын түзүлүшүн аныктоого болот. Стереохимия илими деп заттары түзгөн атомдордун же молекулалардын мейкиндиктеги жайланышын көрсөтүүчү илим деп аталат. Стереохимия илими абдан тез өсүп жаткан химиянын тармактарына кирет. Азыркы кезде стереохимия илими биохимиялык проблемаларды чечүүдө, ошондой эле дарылык препараттарды синтездөөдө химиялык технологиянын жардамында жогорку молекулалуу заттардын алынышына жол көрсөтөт. Негизинен стереохимия илими мындан жүз жыл мурдараак пайда болуп, Бутлеровдун химиялык түзүлүш теориясын өстүрүп аны менен бирге органикалык химиянын теориялык фундаментин түзөт. Химиктерди кызыктырган суроолордун бири-заттардын касиеттерин алардын түзүлүшү менен мейкиндиктеги жайланышын байланыштуулугу болуп саналат. Заттардын оптикалык жактан активдүүлүгүн жана химиялык реакциядагы абалдарын алардын физикалык касиеттерин молекулалардын мейкиндиктеги жайланыштары менен байланыштуу экендиги менен түшүндүрүлөт. Заттардын оптикалык айланууларын химиялык реакция мезгилиндеги түзүлүштөрүнүн мисалы изомеризация, таутомердик айланууларын аныктоодогу «белги» (метка) катарында кабыл алынат. Стереохимиянын мааниси айрыкча биологиялык химияда өзгөчө ачык байкалат, себеби көптөгөн жаратылыш заттары,

мисалы, аминокислоталар, углеводдор мейкиндикте белгилүү бир формага ээ болушуп, касиеттери жана физиологиялык абалдары боюнча жаратылыштык эмес стереоизомерлеринен кескин айырмаланышат. Акыркы кездерде жогорку молекулалуу кошулмалардын химиясын үйрөнүүдө стереохимия теориялык жана практикалык жактан чоң мааниге ээ болду. Мисалы, синтездик жол менен алынган полимердик заттар касиеттери жагынан жаратылыштан алынган полимерлерден кескин айырмаланышат. Андыктан азыркы кезде стереорегулярдык түзүлүштөгү полимерлерди синтездеп алуу, сапаттуу жасалма полимердик материалдарды өндүрүүдөгү негизги маселелерден болуп саналат.

1.2. Стереохимиянын негизинин түзүлүшү

Стереохимиянын пайда болуш жана өнүгүү тарыхы башка илимдердин кошулган жеринен пайда болгон деп айтылат. Мисалы, стереохимиянын негизи заттын жарык менен аракеттенүүсүнүн негизинде пайда болгон деп айтылат. Башкача айтканда, физика менен химиянын ортосунан пайда болгон илим деп да аталат. XVII-кылымда Ньютон жана Гюйгенстин заманында жарык кнурду испанд шпаты же кварц аркылуу өткөн кезде эки нур пайда болгонун байкашат. 1-нур «кадимки нур», 2-нур «кадимки эмес нур» деп аташкан. 1808-ж. Малюс ушундай эле нур чагылдырылган нур (отраженный) да пайда болорун байкап, аны поляризацияланган нур деп атаган.

1815-ж. француз химиги биополяризацияланган жарык нурунун заттар менен болгон аракетин изилдеп төмөнкүнү байкаган: Кээ бир заттар, мисалы, скипидар, лимон майы, камфора-поляризацияланган жарык нур бул заттар аркылуу өткөндө өзүнүн багытын өзгөртөт деген. Бул кубулушту оптикалык активдүүлүк деп атаган. Ал эми мындай касиетке ээ болгон заттарды оптикалык активдүү заттар деп аташкан. Поляризацияланган жарык нурун пайда болуш схемасы төмөнкүчө: кадимки ак жарыкты натрий толтурулган электр лампочкасы аркылуу өткөргөн кезде 7- нурдун бирин-сары нурду гана лампочкадан өткөрөт. Белгилүү толкун узундугу λ болгон бул нур монохроматикалык нур деп аталат. Бул нурду Николдун призмасы аркылуу өткөргөндө 3-нурга ажырайт. Тегиздиктин үстүндө жаткан нур «кадимки нур». Ал эми тегиздиктин астында жаткан нур «кадимки эмес» нур деп аталып, тегиздикте жаткан 3-нур поляризацияланган нур деп аталат (сүрөт-6).



Эгерде поляризацияланган нурдун жолуна зат коюлса, нур зат аркылуу өткөн кезде нурдун багыты заттын касиетине карата өзгөрүлүшү мүмкүн. эгерде заттын молекуласында асимметриялуу атом жок болсо нурдун багыты өзгөрбөстөн аа' боюнча чыгып кетет. Ал эми молекулада асимметриялуу атом болсо нурдун багыты оң жакка +ас' же сол жакка- ав' бурулган болот. Бул заттын бурулуу бурчун формула боюнча жеңил эле аныктап алышат.

$$[\alpha] = \alpha / l \cdot d \text{ (I)}$$

α - поляриметрдеги аныкталуучу зат аркылуу өткөн поляризацияланган нурдун бурулуу бурчу.

l- аныкталуучу заттын катмарынын узундугу, см.

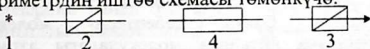
d- аныкталуучу суюктуктун тыгыздыгы.

Эритме үчүн (I) формула төмөнкүчө жазылат:

$$[\alpha] = \alpha \cdot 100 / l \text{ c}$$

c- 100 мл эритмедеги оптикалык активдүү заттын граммынан саны. Оптикалык активдүү заттардын бурулуу бурчун лабораториялык прибордун поляриметрдин жардамында аныкташат.

Поляриметрдин иштөө схемасы төмөнкүчө:

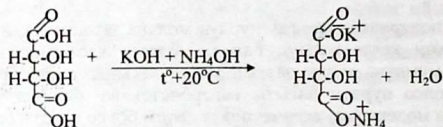


Сүрөт-7. Поляриметрдин түзүлүшүнүн схемасы.

1- жарыктын булагы; 2- поляризатор; 3- анализатор; 4- поляриметр түтүкчөсү.

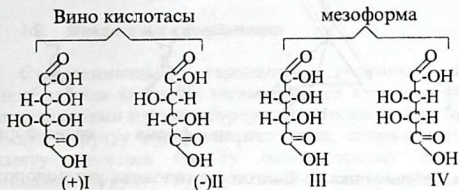
Француз окумуштуусу Луи Пастер ошл кезде оптикалык активдүү эмес деп эсептелген винокислотасына калий гидроксидинин эритмесин жана нашатыр спиртин таасир этип оптикалык жактан активдүү затты алган. Бул тажрыйбага ишенбеген француз кристаллохимиги Био тажрыйбаны текшерүү максатында Луи Пастерди өзүнө чакыртып алып, экспериментти

көз астында жүргүзүүнү сунуш кылган. Тажрыйбанын чындыгына ишенгенден кийин Био Луи Пастердин колун кармап, мындай деген: «уулум, сен мен аткара албаган эң чоң илимий ачылышты жасадың» деген. Бул жыл 1848 жыл эле. Бул жылды тарыхта стереохимиянын төрөлгөн жылы деп аташат. Луи Пастердин жүргүзгөн тажрыйбасы төмөнкүдөй болгон:



вино кислотасы

Аралашманы акырындык менен буулантканда эки формадагы кристаллдар алынган: пластинка жана ийне формасындагы кристаллдар. Бул кристаллдардын бир формасы (+) формада (оң), экинчиси (-) солго бурулуучу касиетке ээ болгон. Оптикалык жактан оң жана сол формага ээ болгон заттар антиподдор деп аталган. Себеби, антиподдор бирдей сапаттык жана сандык составка ээ болуп, түзүлүшү да бирдей болгон, бир гана бурулуу бурчу боюнча айырмаланган. Ал эми оң (+) жана сол (-) заттардын аралашмасын рацематтар (рацемикалык аралашма) деп аташкан. Луи Пастердин тажрыйбасынан кийин окумуштуулардын алдында антиподдордун мындай касиеттеринин себеби эмнеде деген суроо турду. Ал убакта Бутлеровдун химиялык түзүлүш теориясы али пайда боло элек, молекуланын түзүлүшү жөнүндөгү ойлор али туман сыяктуу эле. Бул суроого Луи Пастердин тажрыйбасы так жооп берди. Антиподдордун пайда болуш себептери- молекуланын ассиметриялуугу, башкача айтканда молекуладагы атомдордун ассиметриялуу абалда жайланышы болот деген. Эгерде молекулада углерод атомунун төрт валенттик колдору, 4-ар түрдүү атом же атомдор группасы менен кармашкан болсо, бул углерод атому ассиметриялуу же «хиралдуу» атом деп аталат. Мындай атомдорго ээ болгон молекулалар оптикалык активдүү заттар болушат. Мисалы, винокислотасында хиралдуу атомдордун саны экөө, демек 2ⁿ формуласы боюнча винокислотасы 2²⁻⁴ оптикалык изомерге ээ болушат.



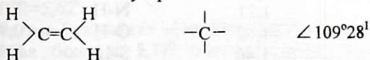
Формулада көрсөтүлгөндөй 1 жана 2 формула винокислотасы болсо, ал эми 3, 4 мезовинокислотасы деп аталат.

1874-жылы сентябрь айында Голландиялык окумуштуу Вант-Гофф илимий макала жарыялап, оптикалык активдүүлүктүн себептерин жана цис-транс изомерлердин пайда болушун түшүндүргөн.

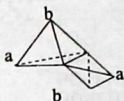
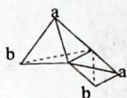
Вант-Гоффтун теориясы боюнча углерод атомунун төрт валенттүүлүк бирдиктери тетраэдрдин төрт бурчуна багытталып, углерод атому тетраэдрдин борборунан орун алган деп көрсөтөт.



Бул теория менен Вант-Гофф Бутлеровдун химиялык түзүлүш теориясын атомдордун молекулада мейкиндикте жайланышы деген түшүнүк менен башкача айтканда мейкиндиктеги конфигурациясы деген түшүнүк менен толуктады. Ушул эле идеяны бири-бири менен байланышпастан 2,5 ай айырмасы менен француз окумуштуусу Ле-Белль да кайталады. Ошондой эле мейкиндикте ар кандай изомерлердин пайда болушунда Вант-Гофф молекулада жөнөкөй байланыштын айланасында 360° боюнча эркин айлануу эрежесин киргизген. Чектүү жана чексиз углеводороддордун мейкиндиктеги жайланышын төмөнкүдөй көрсөтүшөт. Чектүү углеводороддор мейкиндикте тетраэдр формасында жайланышып бурч боюнча $109^\circ 28'$ түзөт. Ал эми этилендик углеводороддор мейкиндикте каптал грандары менен бириккен бузулган тетраэдр формасында жайланышып $<120^\circ$ ту түзөт.



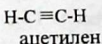
Жогоруда моделдерде көрүнүп тургандай кош байланыштын тегерегинде эркин айлануу мүмкүн эмес, ошондуктан цис- жана транс эки геометриялык изомерди эркин бөлүп алууга болот.



цис-форма

транс-форма

Ал эми үчтүк байланышка ээ болгон ацетилендик углеводороддор мейкиндикте негиздери аркылуу бириккен тетраэдр формасында жайланышып бурч боюнча $<180^\circ$ ту түзөт.



Көп убакыт өтпөй структуралык теория, ошону менен бирге стереохимиялык идеялар далилденүүчү фактыларга ээ болду. Мисалы, 1912-жылы Лауэ заттарды изилдөөнүн рентгенографиялык методун сунуш кылды. Кийинчерээк экинчи метод молекулалардын структурасын изилдөөчү электронография методу пайда болду. Бул методдор атомдордун аралыктарын, валенттик бурчтарын аныктоого мүмкүндүк берип молекуладагы атомдордун жайланышы боюнча реалдуу чындыктын жүзүн ачып берди. Органикалык кошулмаларды рентгеноструктуралык жана электронографиялык изилдөөлөрдүн негизинде аныкталган атомдор ортосундагы химиялык байланыштардын аралыктарын көрсөтөбүз.

Атомдор ортосундагы
байланыштардын типтери:

Атомдор ортосундагы A°
аралыктар:

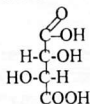
C-C	1,54	C=N	1,28
C=C	1,34	C-N	1,16
C \equiv C	1,20	C-F	1,36
C-C	1,40	C-Cl	1,77
C-H	1,09	C-Br	1,92
C-O	1,42	C-I	2,10
C=O	1,21	N-H	1,01
C-S	1,82	O-H	0,96
C-N	1,46	S-H	0,96

1.3. Оптикалык суперпозиция

Стереохимиянын тарыхында көптөгөн окумуштуулар молекуласында көптөгөн ассиметриялык атомдору бар (хиралдуу) молекулалардын бурулуу бурчун аныктоодо ар бир ассиметриялык атомдун бурулуу бурчун өзүнчө алып, аларды кошу (суммалоо) аркылуу аныктаса болобу деген суроону коюп келишкен. Оптикалык бурулуу бурчтун мындай жол менен аныкталышын оптикалык суперпозиция деп аташкан. Оптикалык суперпозицияга жөнөкөй мисал вино кислотасын алсак болот.



Эки ассиметриялык центр
карама-каршы



Эки ассиметриялык центри
бирдей конфигурацияга ээ болушат

Эгерде эки ассиметриялык центр бирдей конфигурацияга ээ болсо, алардын бурулуу бурчтары кошулуп натыйжада оптикалык активдүү болот (+ жана -) вино кислота.

Эгерде эки ассиметриялык центр карама-каршы болсо, бурулуу бурчтары өз ара жоюлушуп кетет (мезовино кислота).

1875 жылы Вант-Гофф тарабынан сунуш кылынган принцип суперпозиция методун эксперимент менен текшергендерге Гюи жана Вальден болушкан.

Гюи өзүнүн экспериментинде оптикалык суперпозиция эрежесин валериан кислотасынын амил эфирине колдонгон. Оптикалык активдүү валериан кислотасы $\text{CH}_3-\text{CH}-\text{COOH}$ жана рацемикалык C_2H_5

амил спиртинин бурулуу бурчу $[\alpha]_D = +4,40^\circ$, валериан кислотасына таандык болгон. Рацемикалык валериан кислотасынын татаал эфири жана оптикалык активдүү амил спиртинин бурулуу бурчу $[\alpha]_D = +1,22^\circ$ мында амил спиртине таандык болгон. Мында суперпозициянын эрежеси боюнча бул сандар кошулуп $4,40 + 1,22 = 5,62^\circ$.

Ал эми бул татаал эфирдин жалпы молекулалык бурулуу бурчу тажрыйба боюнча $5,32^\circ$ болгон. Демек, бул жерде оптикалык суперпозиция эрежесинин аткарылышы канааттандырылгыч деп айтылат. Оптикалык суперпозиция эрежесинин колдонуу мүмкүнчүлүгүн текшерүү үчүн 1939 жылы Бернер жана Леонардсен алкил янтар кислотасына колдонгон. Эң мурда алар алкил янтар

кислотасынан молекуласындагы бир ассиметриялык атомунун бурулуу бурчун аныкташкан.

Таблица 3

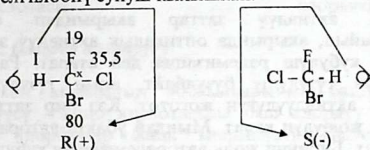
Формула	табылган	аныкталган
$\begin{array}{c} \text{HOOC-CH-CH}_2\text{-COOH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \quad \text{I}$	$[\alpha]_D = +18,7^\circ$	Ассиметриялык центра А
$\begin{array}{c} \text{HOOC-CH-CH}_2\text{-COOH} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \quad \text{II}$	$[\alpha]_D = +26,4^\circ$	Ассиметриялык центра Б
$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H-C-CH}_3 \\ \\ \text{H-C-CH}_3 \\ \\ \text{COOH} \end{array} \quad \text{III}$	0	0 (+A+A)
$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H-C-CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{-C-H} \\ \\ \text{COOH} \end{array} \quad \text{IV}$	$+22,6^\circ$	$+37,4^\circ$ (A+A)
$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H-C-C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{-C-H} \\ \\ \text{COOH} \end{array} \quad \text{V}$	$+62,3^\circ$	$+52,8^\circ$ (B+B)
$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H-C-CH}_3 \\ \\ \text{H-C-C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{COOH} \end{array} \quad \text{VI}$	$+5,0^\circ$	$+7,7^\circ$ (+B-A)
$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H-C-CH}_3 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{-C-H} \\ \\ \text{COOH} \end{array} \quad \text{VII}$	$+36,2^\circ$	$+45,1^\circ$ (+A+B)

Бул жерде оптикалык суперпозиция эрежеси боюнча алынган сандар табылганы жана аныкталганын салыштырганда көп эле жакшы эмес, ошондой болсо да бул заттардын ангидриддеринин бурулуу бурчтары эсептелгени жана аныкталганы дал келишет.

1.4. Канн-Ингольд-Прелогдун системасы (улуулук эрежеси)

Кан-Ингольд-Прелогдор оптикалык активдүү молекулалардын абсолюттук конфигурацияларын аныктоодо атайын эреже иштеп чыгышып сунуш кылышкан. Бул эреже боюнча хиралдуу атомдун тегерегинде жайланышкан орун басарларды «улуулук» абалы боюнча жайгаштырышкан. Тетраэдрдин ортосунда углерод атому болуп байкоочунун көзү атомдук массасы

эн төмөн болгон атом же атомдор группасынан атомдук массасы жогорулоосу боюнча эгерде бул өсүш саат жебеси боюнча өсүш болсо R- белги менен (R+) саат жебесине каршы болсо (S-) белги менен белгилөөнү сунуш кылышкан.



Бул жерде байкоочунун көзү тетраэдрдин ортосундагы ассиметриялык атомго карай багытталганда атомдордун массасынын өсүшү боюнча ой жүгүрткөндө биринчисинде саат жебесине, экинчисинде саат жебесине каршы багытталган болуп калууда.

Оптикалык активдүү заттардын конфигурациясын анализдөөдө Кан-Ингольд-Прелогдун «Зулуулук» эрежесин колдонгондо 85-90% туура болуп чыккан. Демек, көңүл бурууга арзыйт, колдонсо болот дегендикке жатат.

~2~

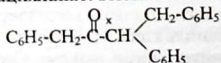
Динамикалык стереохимиянын негиздери

Биз ушул кезге чейин геометриялык жана оптикалык изомерлердин мейкиндиктеги абалын, касиеттерин карап келдик. Стереизомерлердин мейкиндиктеги түзүлүшүнө карай алардын ар түрдүү айланууларына көңүл бурган жокпуз. Стерехимиянын бул областына рацемизация кубулушу, башкача айтканда заттардын оптикалык активдүүлүк касиеттеринин ар кандай физикалык – химиялык факторлордун таасиринде акырындык менен жоюлушу кирет. Химиялык реакциялар мезгилинде заттардын мейкиндиктеги абалынын өзгөрүүлөрү ассиметриялык центрдин бузулушу менен мейкиндиктеги түзүлүшүнүн таасиринде заттардын физикалык касиеттеринин өзгөрүлүштөрү - Вальдендик айлануулар деп аталат. Жогоруда айтылган суроолордун чечилиши илимде динамикалык стереохимия деп аталат. Материалдарынын көлөмү боюнча динамикалык стереохимия, статикалык стереохимиянын көлөмүнө караганда бир нече жогору турат.

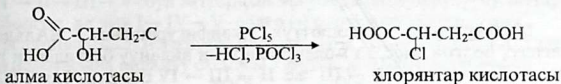
2.1. Рацемизация

Оптикалык активдүү заттар акырындап оптикалык активдүүлүгү азайып, акырында оптикалык активдүү эмес болуп калат. Мындай кубулуш рацемизация деп аталат. Рацемизация болгондо заттын түзүлүшү бузулбайт, анын түзүлүшү толук сакталат, бирок активдүүлүгүн жоготот. Кээ бир заттар узакка сакталуудан өзү жоюулуп калат. Мындай убакта авторацемизация жүрдү деп аташат. Биринчи жолу авторацемизация кубулушун XIX кылымдын аягында Вальден байкаган, ал эми булл проблема менен Э.Фишер жана Вернер иштешкен. Авторацемизация кубулушуна заттар кату, суюк жана эритмеде дуушар болушат. (+)-фенилбромуксус кислотасы үч жыл сакталуудан кийин оптикалык активдүүлүгүн толук жоготкондугун Вальден байкаган. Ушундай эле рацемизация бромантар кислотасынын этил эфиринде да жүргөн. Бирок рацемизациялык абал өз алдынча эмес, химиялык реактивдердин таасиринде жана жылытууда да жүрөт.

Оптикалык активдүү заттардын рацемизацияланышына катализаторлор болуп щелочтор, карбонаттар, алкооляттар, ацетаттар, аминдер, гетероциклдик негиздер (пиридин, хиолин). Жогоруда айтылгандардын негизинде төмөнкүдөй корутунду жасалат: оптикалык активдүү заттар менен иштегенде жана аларды сактоодо щелочтук чөйрөдөн этият болу керек. Кээде рацемизацияны водород менен катализатордук касиетти көрсөтөт. Мисалы, оң айланууга ээ болгон λ , γ - дифенил- γ -бензилацетон (I) жеңил рацемизацияланат. Комнаттык температурада

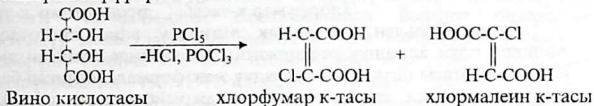


Көптөгөн оптикалык активдүү заттарда хиралдуу атом галоген болсо, галоид ионунун катышуусунда катализденип, рацемизацияланат. Рацемизацияны айнек идиштер да тездетет. Мисалы, (+) мононитродифеновый кислота циклогексанондогу эритмесинде 60°C айнек идиште 50 эсеге тез рацемизацияланат кварц идишине караганда. Кээде рацемизация кубулушу ассиметриялык центрдин жоюулушу аркылуу жүрүшү да мүмкүн, бул убакта реакция кезинде ассиметриялык атомдун төрт орун басарларынын бири үзүлүп жоюулат. Мисалы, 1864-жылы Кекуле оптикалык активдүү алма кислотасына спирттик гидроксил группасын хлор менен орун алмаштырууда оптикалык активдүү эмес хлор янтар кислотасы алынган.

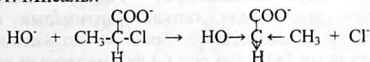


2.2. Вальден айлануусу

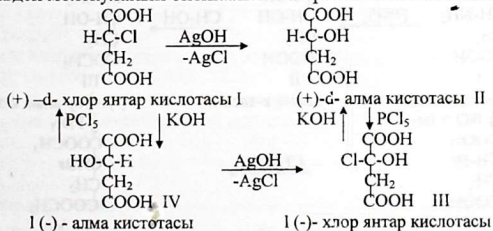
Өткөн кылымдын 90-жылдарынын башында: Перкиндин билдирүүсү - вино кислотасына беш хлордуу фосфорду таасир эткенде хлорфумар жана хлормалеин кислоталары алынган, булардын этил эфири начар оңго бурулуу бурчуна ээ болгон. Бул тетраэдр абалындагы ассиметриялык углерод атомунун оптикалык касиетине карама-каршы келген бул тажрыйбаны Вальден текшерип көрүүнү каалаган.



Ассиметриялык центрдин өзгөрбөөсү менен жүргүзүлгөн ассиметриялык синтезди 1896-жылы Рига шаарында Вальден тарабынан жүргүзүлгөндүктөн Вальден айлануусу деген ат менен химиянын тарыхына кирип калды. Мааниси боюнча ассиметриялык углерод атомунда S_{N2} нуклеофилдик орун алмашуу реакциясынын натыйжасында углерод атомунун конфигурациясынын айлануусу жүрөт. Мисалы:

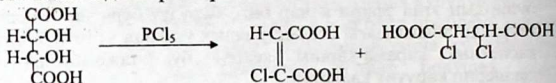


1896-жылы рентгенструктуралык анализ али ачыла элек болсо да, Вальден молекуланын оптикалык инверсиясын аныктап койгон эле.



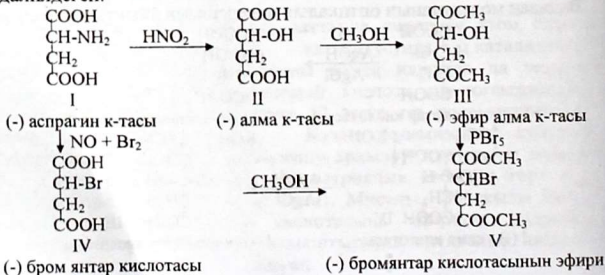
Молекуланын абсолюттук конфигурациясы Вальденге белгилүү болгон эмес, ал молекулалардын айлануу белгилерин гана билген. Бирок ал I → II → III же II → III → IV богонун билген. Эки айлануудан I (+) хлорянтар кислотасынан (+) алма кислотасын алынган, экинчи айлануусунда алардын антиподу пайда болгонун билген. Демек, биринчи реакция айлануу менен жүрсө, экинчиси айлануу менен жүргөн эмес.

Вальден реакциясы боюнча оптикалык активдүү эмес хлорфумар кислотасы жана дихлорянтар кислотасы алынган:

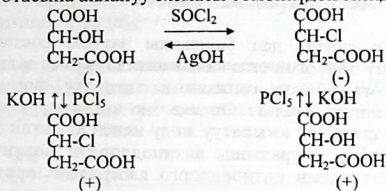


хлорфумар к-тасы дихлорянтар к-тасы

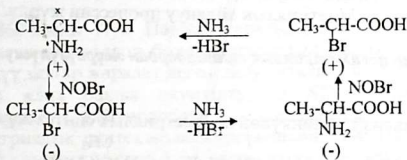
Бирок Вальден оптикалык активдүү вино кислотасынан жөнөкөй орун алмашуу реакциясынын негизинде алынган дихлор янтар кислотасы оптикалуу активдүү эмес формада алынган бардык шарттар сакталса да, ошол кездеги тажрыйбалардын натыйжасы ушуну көрсөттү- хиралдуу атом же ассиметрия жоголуп, гидроксил группаны- OH, хлор атому менен алмаштырганда, хлор вино кислотасы хлор янтар кислоталары оптикалык активдүү эмес формада алынган. Солго бурулуучу жаратылыш алма кислотасынан Вальден акырында күчтүү онго бурулуучу хлор янтар кислотасын синтездеп алат, башкача айтканда Вальден биринчи жолу оптикалык активдүүлүгүн өзгөртпөстөн гидроксил -OH группасын хлор атому менен орун алмаштырат. Ушул изилдөөлөрдүн жүрүшүндө Вальден эки жолду тапкан: оптикалык активдүү жаратылыш аспарагин кислотасы (I) бром янтар кислотасынын эфирине (V) айланууда оң (+) жана сол (-) формалардын алынарын далилдеген.



I → II → III → V - бул заттардын эфирлери онго бурулуучу заттар болгон, ал эми I → IV → V - солго (-) бурулуучу заттар. Ушул реакциялардын негизинде Вальден алма кислотасынан хлор янтар кислотасына айлануу схемасы төмөнкүдөй экендигин ачкан:



Ассиметриялык центрде орун алмашуу процессинин натыйжасында мейкиндикдик конфигурациянын өзгөрүүсү Вальден айлануусу деп аталат. XX-кылымдын башталышында Вальден оптикалык активдүү молекулалардын мейкиндиктеги конфигурацияларынын өзгөрүшү боюнча көптөгөн изилдөөлөрдү жүргүзгөн. Вальдендин экспериментин 1907-1912-жылдары Э.Фишер улантып, жакшы натыйжаларга жетишкен. Мисалы, α- галоидокислота жана α-аминокислот.



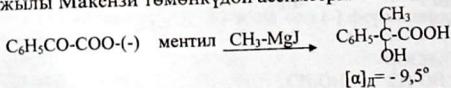
Ассиметриялык синтез

Ассиметриялык синтез деп баштапкы заттын составында ассиметриялык атому болбогон оптикалык активдүү эмес заттардан ассиметриялык атому болгон оптикалык активдүү формадагы заттардын синтезделиши аталат. Оптикалык активдүү заттарды синтездөө деп рацематтарды ажыратуу жолу менен алынган заттар аталат. Рацематтардын ажыралышы антиподдордун бөлүнүшүнө алып келет. Рацематтардын антиподдорго ажыралыш процессин ассиметриялык деструкция деп да талат.

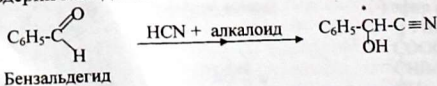
Марквальд рацематты оптикалык активдештирүү жолу менен төмөнкүдөй реакция жүргүзгөн: рацемикалык миндал кислотасын бруцин менен 160°C да 10саат жылытуу менен бурулуу бурчу $[\alpha]_{\text{D}} = +0,6^{\circ}$ болгон миндал кислотасын алган. Ал эми таза түрүндө бөлүнүп алынган миндал кислотасынын бурулуу бурчу $[\alpha]_{\text{D}} = +149,1^{\circ}$ болгон. Реакция кезиндеги оптикалык активдештирүү процессин автор төмөнкүчө түшүндүрөт: эгерде рацемат 50% оң (+), 50% (-) сол абалындагы тең салмактуулукта болсо, буга оптикалык активдүү катализаторду кошкондо тең салмактуулук 1:1 болбогон диастереомерлер пайда болуп, аралашмадан бир антипод бөлүнүп чыгат. Бул жерде ассиметриялык айлануу процесси жүрдү.

3.1. Өзүнчө ассиметриялык синтездердин жүргүзүлүшү

1904-жылы Макензи төмөнкүдөй ассиметриялык синтез жүргүзгөн:



Оптикалык таза кислотанын бурулуу бурчу $[\alpha]_{\text{D}} = -37,7^{\circ}$ болгон. Бредич кызматкерлери менен оксинитрилдердин ассиметриялык синтездерин изилдешкен.

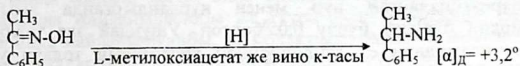


Эрленмейер дибром коричный кислотасынын ассиметриялык синтезин изилдеген.

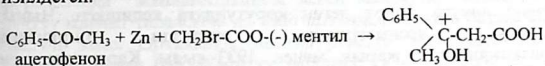


Алынган продуктанын оптикалык бурулуу бурчу $[\alpha]_{\text{D}} = +11,4^\circ$, ал эми антиподдуку $[\alpha]_{\text{D}} = +58,3^\circ$.

Накамура α -фенилэтиламинди каталитикалык гидрлөө жолу менен L-ментилоксиацетаттын же вино кислотасынын катышуусундагы жүргүзүлгөн ассиметриялык синтезди изилдеген:



Рейд жана Тернер ацетофенондун жана (-) ментил эфиринин бромуксус кислотасындагы реакцияны (Реформатскийдин реакциясы боюнча) оптикалык активдүү заттын пайда болушун изилдеген:



3.2. Абсолюттук ассиметриялык синтез

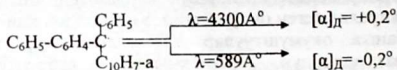
1860-жылы Луи Пастер жаратылышта даяр ассиметриялык физикалык факторлор болот, ушулардын жардамында оптикалык активдүү заттар жаралат деген ойду айткан. Ушул ойдон кийин Луи Пастер жана башка окумуштуулар XIX-кылымда ар түрдүү физикалык факторлордун жардамында лабораторияда ассиметриялык синтездерди жүргүзүшкөн. Луи Пастер оптикалык оң (+) жана (-) сол бурулуучу заттарды алуу үчүн реакция жүргүзүлүп жаткан идишти реакция аяктаганга чейин оңго жана солго айландырып турган. Бирок алынган зат оптикалык активдүү эмес болуп чыккан.

Ал эми 1896-жылы Бойда реакцияны магнит талаасында жүргүзүп көрүп натыйжасы болгон эмес. 1894-жылы Пьер Кюри чыныгы ассиметриялык физикалык агент болуп, тегерек боюнча поляризацияланган нур гана ассиметриялык центрди пайда кыла алышы мүмкүн деген ойду айткан. Ушул убакта абсолюттук ассиметриялык синтезди жүргүзүүдөгү чечкиндүү жолду Коттон көргөздү.

«Коттондун эффектиси» деп аталган ачылышта тегерек боюнча поляризацияланган нурду – «циркулярдык дихроизм нуру» деп

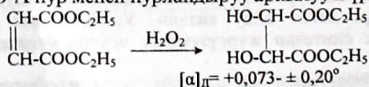
аталып- бул нурду бир антипод күчтүү жуткан болсо, экинчи антипод начар жуткан болот. Циркулярно - поляризациялык нурду күчтүү жуткан антиподдун молекуласында ассиметриялык синтез жүрүп, оптикалык активдүү зат пайда болот. Биринчи жолку ассиметриялык синтездин ийгиликтүү болгону 1929-жылы Кун жана Браундун эксперименти саналат. Алар α - бромпропион кислотасынын этил эфирине толкун узундугу $\lambda = 2450^{\circ}\text{A}$ болгон ультрафиолет нурунда циркулярдык дихроизм менен нурландырган. Жогоруда көрсөтүлгөн эфирди $\lambda = 2800^{\circ}\text{A}$ болгон циркулярно-поляризацияланган нур менен нурландырганда ажырабаган эфирдин бурулуу бурчу $0,05^{\circ}$ болгон. Ушундай эле тажрыйбаны диметиламиддин α -азидопропион кислотасын толкун узундугу $\lambda = 2900^{\circ}\text{A}$ болгон циркулярно-дихроизм менен нурландырганда алынган продуктанын бурулуу бурчу $1,04^{\circ}$ болгон.

Кундун жана анын кесиптештеринин жүргүзгөн изилдөөлөрүнүн негизинде эч кандай биологиялык факторлордун катышуусуз эле органикалык оптикалык активдүү заттарды синтездеп алууга болот деген корутундуга келишкен. Чыныгы абсолюттук ассиметриялык синтезди циркулярно-порязацияланган жарык менен 1933-жылы Карагунис менен Дрикос жүргүзүшкөн. Алар циркулярно-поляризацияланган жарыкта үч арилметил радикалына галоиддин кошулуу реакциясын жүргүзүшкөн. Реакциянын продуктысы- үч арилгалоидометандын салыштырмалуу бурулуу бурчу $\pm 0,2^{\circ}$.



1945-жылы Тени жана Аккерман кызыктуу илимий жумушту жарыялашты. Бул эксперимент вино кислотасынын фотохимиялык ассиметриялык синтези- стереохимиянын пайда болушу жана анын өнүгүшү үчүн абдан чоң мааниге ээ болгон реакция эле.

Бул синтез фумар кислотасынын диэтил эфиринин водород пероксидинин катышуусуна гидроксилдөө реакциясын он компонентүү циркулярно- поляризацияланган толкун узундугу $\lambda = 2535\text{-}2539^{\circ}\text{A}$ нур менен нурландыруу аркылуу жүргүзүлгөн.

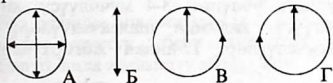


Оптикалык активдүүлүк жана химиялык түзүлүштөр

Сtereoхимия илиминин пайда болушунун биринчи күндөрүндөн тартып эле оптикалык активдүүлүктүн себептери жана анын заттардын түзүлүшү менен болгон байланышы тууралуу маселелер изилдөөчүлөрдү кызыктырып келген.

1860-жылы Луи Пастер Париждеги химиктер коомундагы жасаган докладында мындай деген: вино кислотасында атомдор спираль формасында жайланышканбы же туура эмес тетраэдрдин башка жерлеринде жайланышканбы, же молекулада башка ассиметриялык группировкалар болгонбу-деген божомолдорду айткан.

Луи Пастер кийинчерээк оптикалык активдүү эмес заттан оптикалык активдүү затты синтездеп алуу максатында реакция жүргүзүп жаткан идишин реакция аяктаганга чейин оңго (+) же солго (-) айландырып турган (молекулада атомдор спираль формасында жайланышканбы деген максатта). Молекулаларды күчтүү магнит талаасына да жайгаштырып көргөн, бирок натыйжа болгон эмес. Оптикалык активдүүлүктүн заттардын химиялык түзүлүшү менен байланыштуу экендиги 1874-жылдагы Вант-Гофф жана Ле-Бельдин Бутлеровдун химиялык түзүлүш теориясынын улантуучусу болгон stereoхимия илиминин пайда болушу, атомдордун молекуладагы мейкиндик түзүлүшү ассиметриялык атом жана молекуланын ассиметриясы табылгандан кийин реалдуу мүмкүнчүлүк болду. Оптикалык активдүүлүк менен заттардын түзүлүшүнүн байланышта экендигин түшүнүү үчүн оптикалык бурулуу кубулушунун физикалык жаратылышын так түшүнүү керек. Жарыктын толкуну тегиздикте баш-аламан термелүүлөргө ээ болгон касиетке ээ. Эгерде электромагниттик термелүүлөрдүн тегиздиктеги абалын гана бөлүп ала турган болсо, анда жарыктын нурунун бул түрү жалпак-поляризацияланган нур деп аталат. Тегиздиктеги поляризацияланган нур термелүүдө эллипти да түзөт, ал тегерек абалындагы форманы пайда кылып, нурдун термелүүсү тегеректе саат жебесинин жана ага карама-каршы багыты боюнча термелишет.



V-сол циркуляр. поляр. жери
G-оң циркуляр. поляр. жери

Оң (+) жана сол (-) циркулярдык поляризацияланган нурлардын оптикалык активдүү чөйрөдөгү таркалуу ылдамдыктары түрдүчө болот.

$$v_1 \neq v_2$$

Ошондуктан циркулярдык-поляризацияланган нурлар оптикалык активдүү заттар аркылуу таркалганда оң (+) же сол (-) циркулярно-поляризацияланган нурдун таркалышы бир компонентте тезирээк экинчи компонентте акырынаак таркалат. Бул эки нур оптикалык активдүү заттын жутулушунан чыккан кезде экөөнүн суммасы сызыктуу-поляризацияланган нур болот, бирок термелүүнүн багыты өзгөрүп бир нече бурчка бурулган болот. Циркулярдык дихроизм – бул циркулярдык-поляризацияланган нурдун оң (+) жана сол (-) компоненттердин жутулушу. Ушул касиеттин натыйжасында бир антипод көп жарык энергиясын жутат, экинчи компонентке караганда. Натыйжада жутулган энергиялардын айырмасы антиподдордун түзүлүшүнө химиялык өзгөрүүлөрдү пайда кылып, акырында ассиметриялык синтездин жүрүшүнө циркулярдык-поляризацияланган нурдун таасиринде ишке ашырылат.

Лоренцтин электрондук жана Максвелдин жарык жөнүндөгү электромагниттик теориялары иш жүзүндө жарыктын зат менен өз ара аракеттенүүсү катарында кароо керек. Луи Пастердин түшүнүгү боюнча оптикалык активдүү заттагы электрон спиралдык орбита боюнча жылыш керек. Друденин эсептөөсү боюнча мындай «спиралдык электрондор» оң жана сол циркулярдык-поляризацияланган жарык нурлары менен ар түрдүчө аракеттенүүсү мүмкүн, натыйжада циркулярдык-кош сыну көрсөткүчү пайда болот, бул болсо оптикалык активдүүлүктү келтирип чыгарат.

4.1. Шакекчеленген кошулмалардын стереохимиясы

Органикалык кошулмаларда ачык чынжырлуу углеводороддордон башка да жабык чынжырлуу углеводороддор кездешет. Мындай кошулмалар циклдик же шакекчеленген кошулмалар деп аталат. Бул кошулмалардын системасы мүчөлөрүнө карата 4 группага бөлүнөт: 3-4 мүчөлүүсү- кичине шакекчелүүлөр; 5-7 мүчөлүүсү- кадимки шакекчелүүлөр; 8-12 мүчөлүүлөр- орточо шакекчелүүлөр; 12-андан жогоркулары – макрошакекчелүүлөр.

1865-жылы Кекуле бензол үчүн өзүнүн формуласын сунуш кылгандан кийин ароматтык кошулмалардын химиясы тез өнүгө баштады. Ушундан кийин гидроароматикалык кошулмалардын (циклогександык) химиясы да өсүү жолуна өттү. Шакекчеленген

углеводороддордун химиясынын касиеттерин изилдөөдө 1865-жылы А.Байердин «чыңалуу теориясы» пайда болду. Бул теорияны чыгарууда А.Байер углероддун тетраэдрдик нормалдуу абалын негиз кылып алат. Эгерде молекулада тетраэдрдик түзүлүштөн $109^{\circ}28'$ жылышкан абалда болсо молекуланын туруксуздугун көрсөтөт деп түшүндүрөт, молекулада атомдор нормалдуу абалга келиш үчүн чыңалуу абалында болушат деп түшүндүрөт А.Байер. Ошондуктан А.Байер бардык кошулмалар үчүн төмөнкүдөй эсептөөнү жүргүзгөн:

$$>C = C < \frac{109^{\circ}28'}{2} = 54^{\circ}44'$$

$$-C \equiv C - \frac{109^{\circ}28' - 180^{\circ}}{2} = 35^{\circ}16'$$

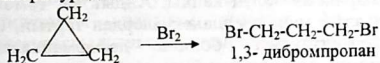
$$\triangle \quad \angle 60^{\circ} \quad \frac{109^{\circ}28' - 60^{\circ}}{2} = 24^{\circ}44'$$

$$\square \quad \angle 90^{\circ} \quad \frac{109^{\circ}28' - 90^{\circ}}{2} = 9^{\circ}44'$$

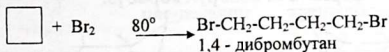
$$\text{pentagon} \quad \angle 108^{\circ} \quad \frac{109^{\circ}28' - 108^{\circ}}{2} = 0^{\circ}44'$$

$$\text{hexagon} \quad \angle 120^{\circ} \quad \frac{109^{\circ}28' - 120^{\circ}}{2} = \frac{10^{\circ}32'}{2} = -5,16'$$

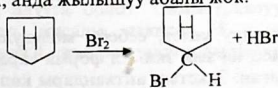
А.Байердин эсептөөсү боюнча тетраэдрдик абалдан эң көп жылышкан абалы циклопропанда байкалат. Шакекченин туруксуз экендигин' эксперимент түрүндө да текшерсе болот. Мисалы, циклопропанга бромду таасир эткенде шакекче комнаттык температурада ачылган:



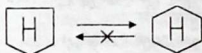
Ал эми бул реакцияны циклобутанда жүргүзүүдө бир аз жылытууга туура келет:



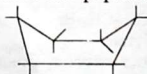
Бул реакция циклопентанда А.Байердин эсептөөсү боюнча шакекче абдан туруктуу, себеби шакекчедеги атомдор тетраэдр формасында болуп, анда жылышуу абалы жок.



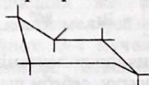
Чындыгында циклопентандын бром менен болгон реакциясында шакекче бузулбай орун алмашуу реакциясы гана жүрөт. Шакекченин туруктуу экендигин Зелинский, казанский жана Платэлер да текшерипкен. Шакекченин ажыралышы 250-300°C да платина катализаторунун катышуусунда гидрлөө реакциясында гана жүрөт. Бул жогоруда көрсөтүлгөндөрдүн бардыгы А.Байердин айткандарын бышыктагандай көрүнөт. Бирок А.Байердин «чыңалуу теориясына» карама-каршы келген фактылар да кездешет. Шакекчеленген углеводороддордун химиясына Москва университетинин окумуштуулары да салым кошкон. Мисалы, Морковников жана анын окуучулары төмөнкүнү байкашкан: циклопентан жеңил эле циклогесанга айланган, ал эми циклогексан циклопентанга айланган эмес.



А.Байердин эсептөөсү боюнча циклогександан баштап жогорку шакекчелерди карай чыңалуу өсөт. Морковников А.Байердин теориясына ишенбей жогорку шакекчелүү углеводороддорду синтездөөдө кату иштеп 1893-жылы жети члендүү шакекчеленген углеводородду циклогептанды (суберанды) синтездеп алат. Бул шакекче абдан бышык экендигин далилдеген. Демек, А.Байердин «чыңалуу теориясы» кичине шакекчелүү кошулмалар үчүн жарактуу болуп, алты мүчөлүү шакекчелерден баштап, теория туура келбей калды, себеби циклогександан баштап молекуларады тегиздикте жалпак формада карабастан мейкиндикте үч гендүү абалда караш керек, себеби А.Байердин «чыңалуу теориясы» мындай түзүлүштөгү молекулалар үчүн жараксыз болуп калды. Андыктан, төмөнкүдөй корутунду айтылат: алты мүчөлүү шакекчелерден тартып, бардык жогорку шакекчелер түзүлүшү боюнча деформацияланбаган тетраэдрлерден куралган, ошондуктан буларда бурчтук чыңалуулар болбойт. А.Байердин «чыңалуу теориясына» ушундай түзөтүү менен 1890-жылы Закс билдирүү жасаган. Циклогексан үчүн мейкиндикте эки формага ээ болорун көрөбүз:



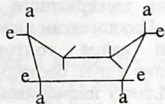
Форма ванна



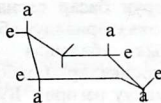
форма кресло

Форма «ванна» кыймылдуу келет, себеби молекулада эркин айлануу толук жоголгон эмес, ал эми экинчи форма «кресло» кату, мында эркин айлануу жоюлган. Закстын айткандары көп убакытка

чейин көңүл бурулбай калып кетти, себеби циклогескандын эки изомерин «ваннаны» жана «креслону» бөлүп алып далилдеш керек эле. Циклогескандык углеводороддорго чыныгы жаңылык 1918-жылы пайда болду. Циклогескандын эки изомеринин «ванна» жана «креслонун» алынбастыгын Мор далилдеп чыкты, себеби шакекчедеги водороддун 12 атомунун 6-атому тегиздикте жатса, ал эми 6-атому тегиздикке перпендикулярдуу абалда жайгашкан. Тегиздикте жайланышкан водород атомдору экваториалдык (e) абалда деп каралып, ал эми тегиздикке перпендикулярдык абалдагы 6 водород атомдору - аксиалдуу (a) абал деп каралат:



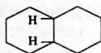
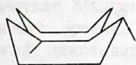
ванна



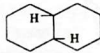
кресло

Чиймеде көрсөтүлгөндөй аксиалдуу-аксиалдуу жана экваториалдуу-экваториалдуу байланыштардын аралыктары алыс жайланышкан. Ал эми аксиалдуу-экваториалдуу байланыштардын аралыктары жакын.

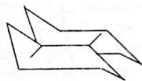
Ошондуктан молекулада Вандер-ваалс күчтөрүнүн түртүлүү-тартылуу күчтөрүнүн таасири шакекчеде сезилерлик абалда болуп, ванна-кресло-ваннага эркин өтүп турат. Бул айланууда энергетикалык барьер абдан кичине 2,5 ккал/моль. Ошондуктан, ваннаны креслодон, креслону ваннадан бөлүп алуу кыйындыкка турган. Бул эки изомерди спектрлердин жардамында көрүүгө болот. Мисалы, ИК-спектрде «ванна» форманын жутулуу тилкеси «кресло» изомеринин жутулуу тилкесине салыштырмалуу азыраак толкун узундуктагы аралыкта көрүнөт. Ал эми Мор декалиндин молекуласы менен салыштырганда төмөнкүнү көрөбүз:



цис-декалин

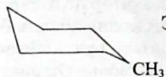


транс-декалин



Декалиндин молекуласында көрүнүп тургандай молекула абдан катуу, ванна форма креслого өтпөйт, себеби андагы чыңалуу жокко эссе, ошондуктан бул эки изомерди, ваннаны креслодон жеңил эле бөлүп алууга болот. Симметриялуу эмес декалин антиподдорго ажырап, мисалы, декалол, 8 - оптикалык изомерге, башкача айтканда 4 - жуп рацематтарды пайда кылат.

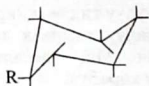
Стереоизомердик α -декалондор жана алардан алынган декалолдор Хюккелдин илимий изилдөөлөрүндө үйрөнүлгөн. Ошондуктан, Закс-Мордун циклогександык шакекченин түзүлүшү тегиздикте эмес мейкиндиктеги түзүлүшкө ээ экендигин эксперименттик жол менен Хюккель тарабынан далилденди. Циклогександын аксиалдуу жана экваториалдуу орун басарлары бар туундуларынын туруктуулугу бирдей эмес. Модельден көрүнүп тургандай экваториалдуу абалда турган орун басар эркин абалда жайланышкан, ага башка коңшу группалар тоскоолдук кылбайт. Циклогександын шакекчеси эркин конверсияланат, экваториалдык абалдагы орун басар аксиалдуу болуп, тескерисинче, аксиалдуу орун басар экваториалдуу абалга келет. Циклогексан шакекчесинин конверсиялык абалында эч кандай кайра топтоштуруулар (перегруппировкалар) болбойт, бир гана орун басардын ордуна салыштырмалуу өзгөрөт. Бул жерде айлануу изомериясы жөнүндө сөз болуп жатат, башкача айтканда циклогексан шакекчесинин конформациясы жөнүндө сөз болуп жатат. Шакекченин экваториалдык абалынын туруктуулугу физикалык методдордун жардамында Керр эффектиси, ультрафиолет спектри, ИК-спектри, диполдук моменттер жана комбинациялык таралуу спектри ж.б.



Экваториалдык метил циклогексан аксиалдык орун басарына салыштырмалуу

1,6-2,4 ккал/моль туруктуу экендиги

эксперимент түрүндө эсептелип далиленген.



Бир орун алмашкан циклогексан бурчтары байланышынын багыты

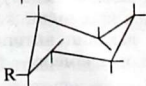
1,2 - цис 60° e, a



1,2 - транс 60° e, e



1,3 - цис 60° e, e





1,3 - транс 120° e, a

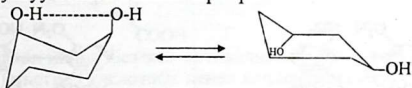


1,4 - цис 120° e, a

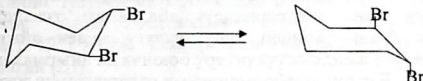


1,4 - транс 60° e, e

Шакекчедеги аксиалдуу орун басарлар водороддук байланыштын эсебинен туруктуу абалга келиши мүмкүн.



Аксиалдуу абал туруктуу болушу мүмкүн эгерде орун басардын көлөмү чоң болсо, кошуна турган экваториалдык абалдагыны күчтүү түртүп турган болсо. Буга мисалы 1,2 дибром циклогександын конформациясы, бул жерде эки конформер бирдей абалга ээ.



Циклдик кошулмалардын конфигурациясын аныктоодо жана олефиндик кошулмалардын цис-транс-изомерлеринин конфигурациясын аныктоодо физикалык методдор кеңири колдонулат. Мында негизги жардамчы методдордон болуп, Ауверс-Скитанын эрежеси колдонулат. Бул эрежеде транс-формадагы диалкил-цикландардын кайноо температурасы, сыну көрсөткүчү, жана тыгыздыгы төмөн болуп, бирок молекулалык рееракциясы цис-форманыкына караганда жогору болот.

Молекулалык асимметрия

Оптикалык активдүүлүк молекулада жалаң эле асимметриялык атомдун болушу менен аныкталбастан, органикалык химияда антиподдор молекулалык асимметриялык абалда да болушат. Дифенилдин туундуларынын оптикалык изомерлерине жаңы түшүнүктү Кеннер жана Мейзенгеймер беришти. Оптикалык активдүүлүктүн себеби орто абалда турган орун басарлар фенилдик ядронун айланасында жөнөкөй байланыштын тегерегинде айланууга тоскоолдук кылат. Ушунун натыйжасында эки зеркалдык изомер пайда болот:



Дифенилдин оптикалык активдүү кошулмалары-бурулуу изомерлер молекуланын мейкиндик шарттагы дифенилдин орто-орун алмашкан формаларынан пайда болгон изомерлер. Циклогександык шакекчеде орун басарлар негизинен эки абалды-аксиалдуу жана экваториалдуу абалдарды ээлешет. Бул орун басарлар бири биринен туруктуулугу менен айырмаланбастан реакцияларга жөндөмдүүлүктөрү боюнча да айырмаланышат. 1953-жылы Бартон конформациялык өзгөрүүлөрдү эске алып, алкил циклогексанонду калыбына келтирүү реакциясында беш эрежени сунуш кылып иштеп чыккан. Алар төмөнкүчө:

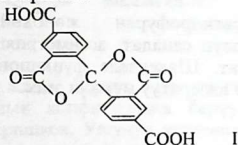
1. Кычкыл чөйрөдө каталитикалык алкилциклогексанонду гидрлөөдө аксиалдуу спирт алынат.
2. Акырындык менен нейтралдык чөйрөдө мейкиндик тоскоолдуктары бар кетонду каталитикалык гидрлөөдө аксиалдуу спирт, ал эми мейкиндиктеги тоскоолдугу жок кетондон экваториалдык спирт алынат.
3. Изопропилат алюминий менен калыбына келтирүүдө аксиалдуу спирт алынат. Мейкиндиктеги тоскоолдугу болгон кетондор бул реактив менен калыбына келтирилбейт.
4. Литий алюминий гидрид менен калыбына келтирүү 2 эрежеге туура келген жолдо жүрөт.
5. Спирттеги натрийдин катышуусунда калыбына келтирген кезде негизинен экваториалдык изомер алынат.

5.1. Спирандардын стереоизомериясы

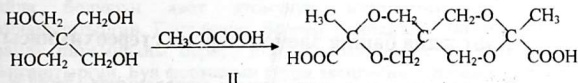
Спирандардын стереоизомериясы Вант-Гофф тарабынан алдын ала айтылган. Шакекченин аягында ассиметриялуу орун басарлар жайланышкан.



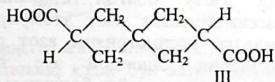
Биринчи оптикалык активдүү спиран (I) 1920-жылы Мильс жана Ноддер көрсөтүшкөн:



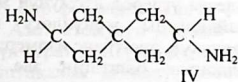
Бир нече жылдан кийин Безекен оптикалык активдүү спиран (II)ды пентаэритти виноград кислотасы менен конденсациялап алган:



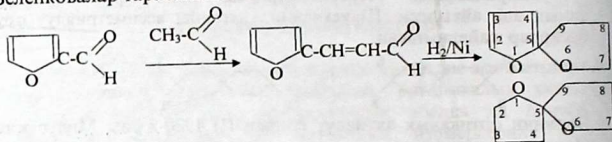
Стрихинин тузунун катышуусунда спиран (II) антиподдорго ажыратылган. Анын оптикалык бурчу $[\alpha]_D^{20} = +3,8^\circ$ (ацетон эритмесинде) 1931-жылы Беккер жөнөкөй оптикалык активдүү спиранды алган (III).



1932-жылы Джонсон жана Пол ушуга окшош спиранды карбоксил группасы амингруппасы менен алмашкан абалында алынган. Бул спиран алма кислотасынын жардамында антиподдорго ажыратылган. Бурулуу бурчу $[\alpha]_D^{20} = +30^\circ$



Эң кызыктуу оптикалык активдүү спиранды Пономарев жана Зеленковалар тарабынан синтезделип алынган:



Бул спиро-бис-тетрагидрофуран жөнөкөй спирандык ассиметриялык система болуп саналат, ассиметрияны орун басар эмес шакекче пайда кылат. Шакекчеде функционалдык группа болбогондуктан антиподко ажыратуу мүмкүн эмес.



Азот жана башка элементтердин стереохимиясы

Органикалык молекулалардын стереохимиясы дегенде орун басарлардын мейкиндиктеги алган ордундагы азоттун, фосфордун жана башка көп валенттүү атомдордун стереоизомериядагы орду айтылат. Эң жакшы изилденгендердин арасынан органикалык кошулмалардагы азоттун стереоизомериясы саналат. Мындай кошулмалардын составында азоту болгон стереоизомерлер оптикалык активдүүлүктү ассиметриялык азот атомунун пайда кылуусу спирандык кошулмадагы ассиметрияны азот атомунун пайда кылуусу, атропо-изомерия, ошондой эле этилендик кошулмалардагы цис-транс изомерлердин пайда болушу ж.б. кирет. Азоттун стереохимиясы өткөн кылымдын 90-жылдарынан баштап өнүгө баштады, айрыкча Ганг жана Вернердин «азот акармаган молекулалардагы атомдордун мейкиндиктеги жайланышы жөнүндөгү» деген классикалык илимий макаласы жарыялангандан кийин өнүгө баштады. Ал кезде углерод атомунун мейкиндиктеги тетраэдр формасында жайланышы жөнүндөгү илим жалпы таанылып, оптикалык активдүүлүк, цис-транс изомерлеринин пайда болушунда бул идея колдонула баштаган эле. Ошол кезде составында азот кармаган заттардын ичинен оксимдер белгилүү болуп, алардын түзүлүшүн химиялык түзүлүш менен да, углерод

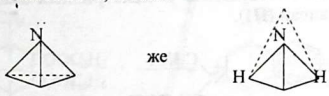
атомунун тегерегиндеги орун басарлардын жайланышы менен да түшүндүрүүгө мүмкүн болбой жаткан эле.

Бул жерде Ганг менен Вернердин кызматы ушунда болду, «үч валенттүү азоттун атому тегиздикте жатпастан, мейкиндикте пирамида формасында жайланышып, пирамиданын чокусунда азот атому жайланышат» деп көрсөтүшөт.



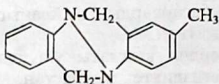
Ганг жана Вернер үч валенттүү азотко жайланышын пирамидалдык конфигурация берүү менен абдан көрсөтмөлүү түшүнүк беришкен. Ушунун негизинде Ганг жана Вернер жанаша жайланышкан кош байланыштуу кошулмалардын мейкиндиктеги изомерияларын абдан жөнөкөйлөштүрүп түшүндүрүшкөн.

$>C=N$ жана $-N=N-$ түзүлүштөгү мейкиндиктеги изомерияларынын пайда болушун азот атомунун ассиметриялуулугу менен байланыштырган. Ганг менен Вернер аммиактын молекуласын үч гранду пирамиданы берип, пирамиданын чокусуна азот атомун жайгаштырган. Бул форманын туура экендигин рентгенографиялык изилдөөлөр аныктады. Пирамидадагы бурч $106,5^\circ$, N-H аралыгы $1,014^\circ$, ал эми H-H $-0,381^\circ$.



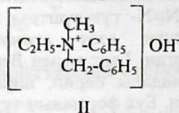
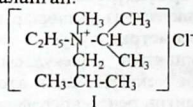
чиймедеги азот атомунун чокусунда жуп электрондук булутча жайгашкан, кээде бул электрондук жупту «төртүнчү орун басар» деп да карашат. Ошондуктан NH_3 -түн мейкиндиктеги абалын тетраэдр менен да көрсөтүшөт, тетраэдрдин чокусунда жуп электрон менен байланышкан.

Спектралдык анализдер көрсөткөндөй NH_3 бирдей энергияга ээ болгон эки абалын спектр көрсөтөт. Аммиактын бул эки абалында азот атому бир формадан экинчи формага секирип өтүп турат деп көрсөтөт. Азот атомунун мындай «инверсиясы» секундасына 400 жолу жүрүп турат деп түшүндүрөт. Азоттун ассиметриялык касиети боюнча оптикалык активдүү абалга ээ болушун биринчи жолу Прелог тарабынан аныкталган, оптикалык активдүү форманы алган бул зат Трегердин негизи (I) деп аталат.

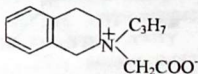


Бул жерде молекуланын ассиметриясы азоттун конфигурациясына негизделген. Ошону менен бирге азоттун конфигурациясы шакекченин күчтүү системасы менен байланышкандыктан рацемизация процессии бул жерде жүрбөйт. Трегердин негизин хроматография методу менен эритмеде петролейный эфирдин эритмесинде гана ажырайт.

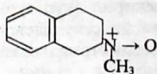
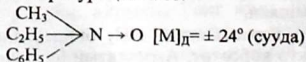
Аммонийдик азот өзүнүн төрт орун басарлары менен ассиметриялык углерод атомуна окшоп кетет. Биринчи оптикалык активдүү аммонийдик кошулманы 1981-жылы Ле-Бель тарабынан синтезделип алынган. XIX-кылымдын акырында аммонийдик оптикалык активдүү затты Пол синтезделген. Ал метилэтилбензилфениламмонийди (II) оптикалык активдүү зат катарында пайдаланып, d - бромкафорсульфокислотасын пайдаланган.



Ведекинд 1908-1912-жылы оптикалык активдүү тетрагидроизохинолиндик кошулманы ассиметриялык аммонийдик азоту менен синтездеп алган (III).

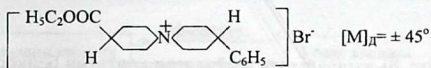


Рацемат (-) ментил эфиринде ажыраган натыйжада диастереомерлер алынып, бурулуу бурчу $[\alpha]_D = +31,2^\circ$ жана $[\alpha]_D = -23,2^\circ$ Оптикалык активдүү формада $\text{N} \rightarrow \text{O}$ алынган себеби, азот тетраэдрдик конфигурацияга ээ.

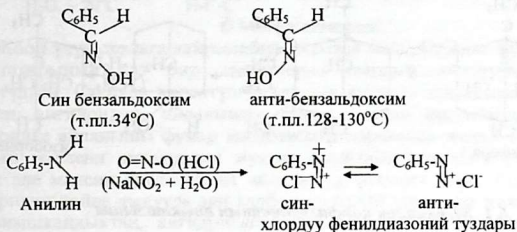


$$[\text{M}]_D = \pm 49^\circ \text{ (сууда)}$$

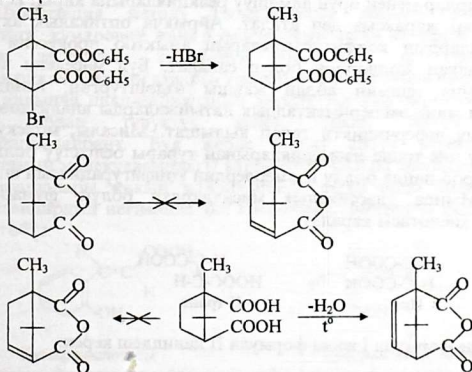
Аммонийдик азот үчүн стереоизомерия спирандык түзүлүш да синтезделип алынган.



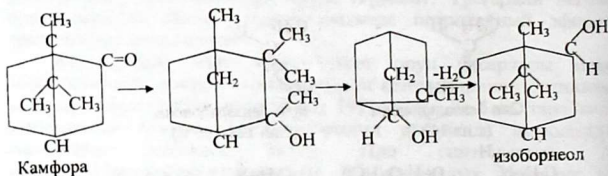
Үч валенттүү оптикалык активдүү азоттун этилендик байланышы менен оксимдердин туура түзүлүшүн 1890-жылда Ганг жана Вернерлер көрсөтүшкөн. Мисалы, бензольдоксим эки стереоизомердик формада болот:



1902-жылы Бредт кесиптештери менен бромкамфоркислотасы жана анын ангидриддери менен иштөөдө төмөнкүнү байкаган: фенилов эфир бромкамфорная кислотасына щелочтуу чөйрөдө HBr бөлүнүп чыккан, ал эми камфоркислотасынын ангидридинен ажыроо жүргөн эмес:

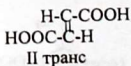
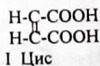


XX-кылымдын 20-жылдарында жыйналган көптөгөн байкоолордун негизинде Бредт төмөнкүдөй эрежени иштеп чыккан. Камфан жана пинан системасында окшош түзүлүштөгү кошулмаларда кош байланыш көпүрөнүн баш жагында турган углерод атомунда болбошу (турбашы) керек.

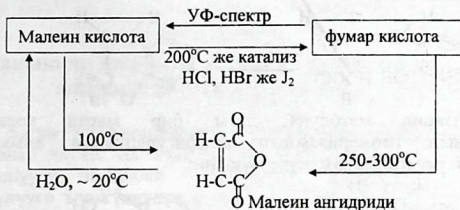


6.1. Мейкиндик конфигурациянын аныкталышы

Химиялык реакциялар заттардын конфигурацияларын аныктоодо этияттык менен жумшак шарттарда жүргүзүлөт, себеби молекулаларда кайра топтоштуруу реакциялары жүрүп кетпесин деп. Молекуланын конфигурациясын аныктоодо стерический центрдин бузулуп кетүүсүнө ассиметриялык атомдордун башка орун басарлар менен орун алмашуу реакцияларына кирип кетсе бул реакциялар жараксыз деп аталат. Айрыкча оптикалык активдүү молекулалардын конфигурацияларын аныктоо процессин абдан татаалдашкан жолдордон болуп саналат. Бул маселени чечүүдө стереохимия илимин абдан жакшы өздөштүргөн, изилдөөнүн схемасын жана эксперименталдык натыйжаларды анализдөөдө так логикалык чеберчиликти талап кылышат. Мисалы, молекуланын түзүлүшү цис-транс изомерияларынан турары белгилүү болду, бул жерде суроо пайда болду изомерлердин конфигурациясын аныкташ керек. Мында классикалык мисалдардан болуп, фумар жана маллеин кислотасы каралат.

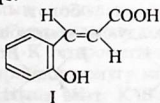


Бул жерде формула I жана формула II далилдеш керек.

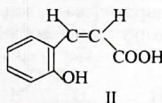


Жооп үчүн схемага кайрылабыз, схемада маллеин жана фумар кислоталарынын кээ бир касиеттери, алардын айлануулары көрсөтүлгөн. Схемада көрсөтүлгөндөй эки кислота тең акырында маллеин ангидридине айланышат, бирок маллеин кислотасынын ангидридке айланышы фумар кислотасына караганда жеңил өтөт. Ал эми маллеин ангидридин муздак абалында гидролиздегенде жеңил эле маллеин кислотасына айланат, а фумарга эмес. Демек, ангидридди пайда кылууда эки карбоксил COOH группасы жанаша жайланышкандыктан, ангидридке сууну бөлүп чыгарып, жеңил айланат. Эки карбоксил жанаша жайланышкан кислота I болуп саналат, демек цис-форма ал эми фумар кислотасы – транс-форма (II). Цис-транс конфигурацияны аныктоодогу бул жол молекулалардын конфигурациясын аныктоодогу кеңири таркалган методдордон болуп саналып, бул метод циклизация методу деп аталат.

Циклизация методу геометриялык изомер о-коричный кислотага, кумаровой жана кумариновой деген ат менен белгилүү болгон заттардын түзүлүшүн аныктоодо да натыйжалуу колдонушкан. Экинчи аталган кислотаны эркин түрдө бөлүп алууда ал өз алдынча циклизацияланып кеткен. Ал эми биринчи кислота болсо абдан туруктуу келет, эркин бөлүп алууда циклизацияланбайт. Бул жерде ушуну айтуу керек, экинчи кислотанын молекуласындагы карбоксил $-\text{COOH}$ жана гидроксил $-\text{OH}$ группалары жакын жайланышкан деген ойдо болот. Ушул айтылгандардын негизинде эки кислотаны төмөнкүчө формуласын көрсөтөбүз:

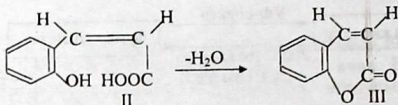


Кумар кислотасы

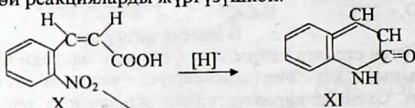


кумарин кислотасы

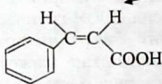
2 (о-ортооксифенилакрил кислотасы) ε 2(о-ортооксифенилакрил кислотасы)



Циклизация методуна дагы бир мисал коричный кислотасынын изомериясынын конфигурациясын аныктоодо төмөнкүдөй реакцияларды жүргүзүшкөн:

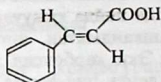


Калыбына келтирүү диазоттоо реак.-N=N-суутек менен алмаштыруу



XII

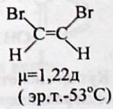
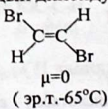
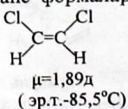
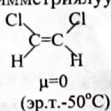
Эр. тем. төмөн болгон изомер (э.т. 68°C)



XIII

Эр. тем. жогору болгон изомер коричной кислота (э.т. 133°C)

X-формула цис-конфигурация о-нитрокоричный кислоты циклизация методу менен лактам (XI) пайда болушу аркылуу далилденди, аны амин NH₂ группасына калыбына келтирилди жана диазотто реакциясы жүргүзүлдү. Эрүү температурасы төмөн болгон коричный кислотасынын изомери (XII) экендиги далилденди. Ал эми транс-конфигурациясына эрүү температурасы жогору болгон конфигурация (XIII) экендиги да далилденди. Цис-транс-конфигурацияларды аныктоодо молекуланын диполдук моменттерин өлчөө жана ошол боюнча корутунду чыгаруу жолу да негизги методдорго кирет. Эгерде молекулада орун басар окшош болсо, транс-кошулмалардын диполдук-моменти цис-кошулмалардыкына караганда төмөн болот. Көпчүлүк симметриялуу транс-формалардын диполдук моменти болбойт.

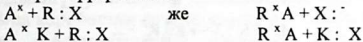


Каныккан көмүртек атомундагы мейкиндиктеги орун алмашуу реакциялардын багытталышы

Бирде конфигурациянын сакталышы, бирде анын башкача айланып кетиш себептерин каныккан углерод атомундагы орун алмашуусу заманбап теориянын түзүлүшүнөн кийин гана түшүнүүгө мүмкүнчүлүк болду. Бул теория өткөн кылымдын 30-жылдарынын аягында Хьюз жана Ингольд тарабынан сунуш кылынган эле. Бул теориянын негизи орун алмашуу реакцияларынын ар түрдүү механизмдери боюнча ой толгоолор жөнүндө эле.

Каныккан углерод атомундагы орун алмашуу реакцияларын үч абалга бөлүшөт: 1) нуклеофилдик; 2) электрофилдик; 3) радикалдуу деп бөлүнөт.

Нуклеофилдик орун алмашуу реакциясы (SN) башкалардан айырмаланып, алмашуучу реагент аниондук мүнөзгө ээ болот. Алмашуучу реагент ашыкча электрондорго ээ болуп, аны теңдештириш үчүн молекуланын оң зарядка ээ болгон бөлүгүнө чабуул жасайт. Бул абал мүмкүн болот, эгерде кетүүчү бөлүк өзүнүн ашыкча электрону менен кетсе (анион түрүндө), ал эми молекуланын калган бөлүгү оң зарядка ээ болуп калат. Нуклеофилдик орун алмашуу реакциясынын жалпы схемасын төмөнкүчө көрсөтүүгү болот:

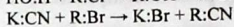
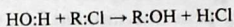


Биринчи схемадагы А реагент анион, Х-алмашуу реакциясындагы кетүүчү группа. Реакцияга чейинки А анионуна тийиштүү болгон электрондор жана реакциядан кийин R-A байланышын пайда кылган электрондор крестик менен, ал эми реакцияга чейинки R-X байланышындагы электрондор кетүүчү Х-точка менен белгиленди. Электрондорду ушундайча белгилөө көрсөтмөлүү түрдө туура болгон, электрондордун эч кандай белгиси жок болсо да.

Экинчи схемада органикалык кошулма R-X ке эркин анион эмес, органикалык кошулма А-К аракет кылат, бирок реакциянын механизми мурдагыдай эле нуклеофилдик боюнча калат. Себеби, молекула А-К гетерометикалык ажыроо механизмнин таасиринде жуп электрондор толугу менен А карамагында калат, андыктан А⁰ анион абалына өтөт. К⁺ катион бөлүнүп чыккан молекуланын Х⁻ аниону менен биригет. Нуклеофилдик реакцияларга көптөгөн алмашуу процесстер кирет, мисалы, гидролиз же алкоголиз

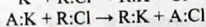
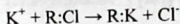
туундуларын молекуласындагы галогендин- CN группасы менен алмашуусу, фенолдорду алкилдөө реакциясы, галоидди галоидке алмашуу реакциялары ж.б.

Мисалы,



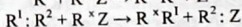
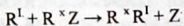
Электрофилдик орун алмашуу (SE) реакциясында реагент катиондук мүнөзгө ээ болот. Нуклеофилдик орун алмашуу реакциясындагы айтылгандардын бардыгы күчүндө калат, бирок белгилер электрдик заряддардын белгиси гана өзгөрөт.

Электрофилдик орун алмашуу реакциясынын механизми төмөнкүчө:



Каныккан углеводород атомундагы электрофилдик орун алмашуу процесине металлорганикалык кошулмалардагы металл орун алмашуусу, водород атомунун дейтерий менен алмашуусу, жана кислоталардын таасириндеги жана башка алмашуу реакциялары кирет. Нуклеофилдик, электрофилдик орун алмашуу реакциялары шарты боюнча щелочтуу жана кислоталык чөйрөлөрдө жүрөт.

Радикалдуу орун алмашуу реакциясы (SR) кезинде реагент эркин электрон алып жүрүүчү радикал болуп саналат, ал эми чабуул коючу бөлүк R-Z байланышындагы гомолитикалык ажыроо реакциясынын натыйжасында пайда болгон эркин радикалдар менен биригет:



Радикалдуу орун алмашуу процесстерине водороддун галоид менен орун алмашуусу, чектүү углеводороддордун молекуласында нитрогруппанын -NO₂, сульфогруппанын -SO₃H орун алмашуу реакциялары кирет.

Каныккан углеводороддордун молекуласындагы эң маанилүү реакцияларга нуклеофилдик орун алмашуу реакциясы кирет. Бул реакциялардын механизмдерин изилдөөнүн натыйжасында Ингольд менен Хьюздин изилдөөлөрүндө эки ар түрдүү механизмде жүрөрүн белгилешкен. Бул реакцияга эки молекула катышкандыктан бимолекулалык нуклеофилдик орун алмашуу реакциясы деп аталып, SN₂-символикалык белгиси менен көрсөтүлөт. Ушул түшүнүктү сунуш кылган Ингольд «бимолекуляр» деп реакцияга катышкан молекулалары айтып жатат, эгерде эки молекуланын

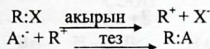
нейтралдуу эриткичте абдан эле аз концентрацияда болсо, анда реакциянын ылдамдыгы SN_2 экинчи катарга баш ийет.

$$v = K_2[A][RX]$$

Эгерде алмашуучу реагент көп санда болсо анда реакциянын ылдамдыгы биринчи катардагы теңдеме менен көрсөтүлөт:

$$v = K_1[RX]$$

Нуклеофилдик орун алмашуучу реакция жүрүүчү экинчи механизм-эки баскычта жүрүүчү реакция болуп, төмөнкү схема боюнча көрсөтүлөт:



Акырын жүрүүчү стадияда молекула иондорго диссоциацияланат. Реакциянын бул түрүн мономолекулардуу нуклеофилдик орун алмашуу реакциясы деп аталып, SN_1 -символикасы менен белгиленет.

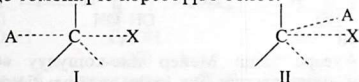
Вальден айлануу реакциясынын механизмнин классикалык мисалдарына нуклеофилдик орун алмашуу реакцияларынын жүрүшү изилденген.

Реакция кезинде конфигурациянын тоскоолдукка учуроонун натыйжасында конфигурациянын сакталыш же айлануусу нуклеофилдик алмашуу реакциясынын SN_1 же SN_2 механизмдерине көз каранды болот деп, Ингольд төмөнкүдөй эки эрежени сунуш кылат:

SN_2 -эреже. Ассиметриялык атомдогу SN_2 механизми боюнча жүрүүчү алмашуу реакциясы молекуланын түзүлүшүнүн эч кандай деталдарына карабастан конфигурациянын айлануусу менен жүрөт.

SN_1 -эреже. Ассиметриялык атомдогу SN_1 механизми боюнча жүрүүчү алмашуу реакциясы рацемизация процессин жүрүшү же аз санда конфигурациянын айлануусунда жүрүшү мүмкүн. бирок, реакция мезгилинде молекуладагы «фиксирующий» группанын болушу конфигурациянын сакталышын пайда кылат.

SN_2 реакциянын механизми молекуланын «өтмө-катар» абалын пайда кылуу менен жүрөт: молекуланын өтмө катар абалын схемалык түрдө төмөнкүчө көрсөтүүгө болот:



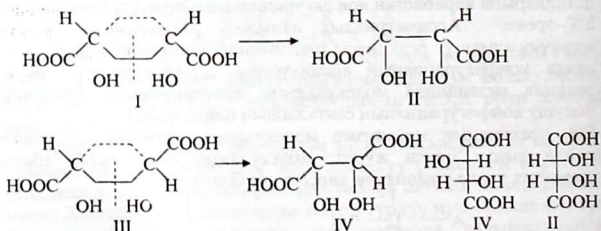
I. Өтмө катар абалындагы алмашуучу реагент А ассиметриялык атомго кетүүчү группа Хтин карама-каршы багытындаан келет. Бул учурда орун алмашуу реакциясы конфигурациянын айлануусу менен жүрөт.

II. Өтмө катар абалында алмашуучу орун басар А ассиметриялык борборго кетүүчү орун басар Х тарабынан келет. Бул жерде орун алмашуунун натыйжасы конфигурациянын сакталышы күтүлөт.

~8~

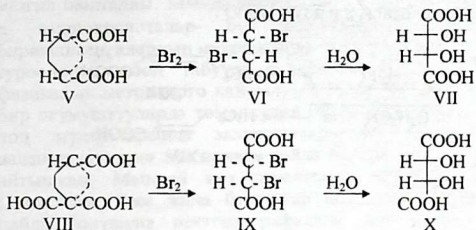
Кош байланышка кошулуунун мейкиндиктеги багытталышы

Кош байланышка кошулуунун мейкиндиктеги багытталыш процесин марганцовканын таасиринде фумар жана маллеин кислоталарындагы процессиндеги байкоолордун негизи алынган. Мында гидроксил группасынын -ОН кош байланыш боюнча кошулганда маллеин кислотасына (I) мезовино кислотасына (II) айланышы, фумар кислотасына кошулганда (III) жүзүм кислотасына (IV) айлангандыгы айтылат. Мындай жыйынтыктын пайда болушу цис-кошулуунун схемасы менен түшүндүрүлөт. Мындай кошулуунун болушу эки атомго таасир этүүчү орун басарлар кош байланыш турган тегиздиктин бир жагынан келишин көрсөтөт. Көргөзмөлүү схемасы:



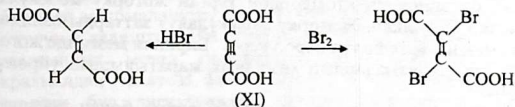
1888-жылы Ауверс жана Мейер цис-кошулуу абалы жөнүндө мындай деген «кошулуунун бул жолу мүмкүн болгон бирден бир жол жемиштүү идеялардын жолу» деп көрсөтөт. Гидроксилдөө реакциясынын цис-кошулуу жолу транс-кошулушуна караганда

кокусунан болгон кошулуу деп атап, бромдун таасиринде транс-кошулушу төмөнкүчө жүрүшүн көрсөтөт:



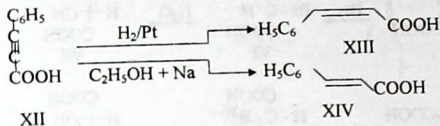
Дибром янтар кислотасын (VI же IX) гидролиздегенде ассиметриялык атомдун байланышы бузулушу мүмкүн, ошондуктан Вальден айлануусу пайда болот. Бирок бул корутундуну бузбайт. Себеби, бромду таасир этүүдө транс-биригүү реакциясы байкалат, ал эми гидролиздегенде Вальден айлануусу жүрүшү мүмкүн эки ассиметрия борборунда же эки борбордо тең мындай болбоосу да мүмкүн. ошондуктан, көз карандысыз Вальден айлануусу жүрөбү, мезовино кислотасы (X) мезодибромаянтар кислотасынан алынышы мүмкүн (IX), рацемикалык вино (VII) кислотасы, рацемикалык дибромаянтар кислотасынан (VI) алынат.

Ушуга окшош фумар жана маллеин кислоталарын гидроксилдөө реакцияларында башталышында ойлошкон эле, үчтүк байланышта жүргөн биригүү реакциясы цис-форманы пайда кылуу менен жүрөт деп. Бирок, мындай божомолдоо реакциясы эксперименттик факты аркылуу жокко чыгарылды. Мисалы, ацетиленди карбон кислотасына бромду же бромдуу (XI) водороду кошкондо бромалмашкан фумар кислотасы транс-биригүү реакциясы жүрөрү аныкталган.



Фенилпропиловый кислотасын (XII) калыбына келтиргенде коричный кислотасынын эки геометриялык изомериясы алынып керек эле, реакциянын шартына карата. Каталитикалык гидрлөө реакциясында цис-коричная (аллокоричная) кислотасы (XIII)

алынган, ошол убакта натрий жана спирттин катышуусунда же цинктин уксус кислотасынын катышуусунда калыбына келтиргенде транс-коричная кислотасы алынган (XIV).



~9~

Жогорку молекулалуу кошулмалардын стереохимиясы жөнүндө

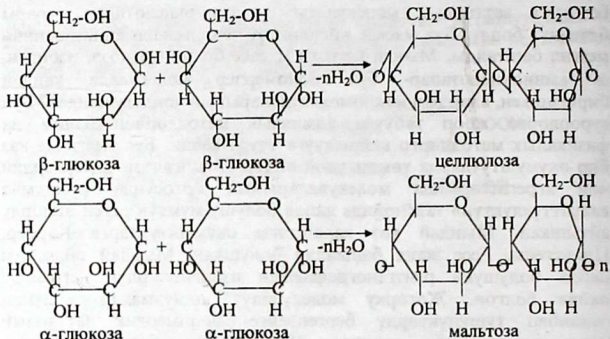
Мурдатан органикалык химиядагы негизги объектилердин бири болуп клетчатка (целлюлоза), крахмал, каучук, белоктор жана башка жаратылыш заттары болгон, себеби алардын молекулалары миндеген, он миндеген атомдордон турган жогорку молекулалуу кошулмалар болушкан. Жогорку молекулалуу заттарды изилдөөдө бир нече мезгилдерге бөлүп кароо керек. Биринчи мезгилде жогорку молекулалуу кошулмалардын химиялык жаратылышын үйрөнүүгө негизделген.

Бул мезгилдеги изилдөөнүн негизги максаты болуп деструкция реакциясы болгон, себеби жогорку молекулалуу кошулмалар ондогон, жүздөгөн жөнөкөй молекулалардын жыйындысы экендигин далилдеш болгон. Деструкция реакциясынын негизинде полимердик заттар клетчатка, крахмалдын молекулалары — глюкозадан турары, каучуктун молекуласы- изопреден, ал эми

белоктук заттардын молекуласы α -аминокислотадан турары белгилүү болду. Бул маселе ийгиликтүү чечилгенден кийин экинчи мезгил башталды. Мында негизги маселе болуп глюкоза, изопрен, α -аминокислоталар- бул мономерлер молекулада кандай биригишкен, алардын макромолекулаларынын чоңдугу кандай? Бул суроолорго жооп табууда химиялык методдордон башка да физикалык методдорго кайрылууга туура келди. Бул мезгилде кээ бир окумуштууларда төмөнкүдөй ойлор айтылган: полимерлердин чоң агрегаттарында молекулаларынын ортосунда «кошумча валенттүүлүктүн» таасиринде пайда болушу мүмкүн деген ойлорду айтышкан. Мындай көз караштагы окумуштууларга Каррер, Принсгейм, Гесс жана башкалар болушкан. Мындай ойлордун пайда болушуна рентгенографиялык изилдөөлөрдүн негизинде пайда болгон. Жогорку молекулалуу кошулмалар жөнүндө заманбап түшүнүктөрдү бергендерге- полимердик заттардын негиздөөчүсү-немец химиги Штаудингер болуп саналат. Штаудингердин көз карашы боюнча полимерлердин массасы 10 миңден жогору болгондо эритмедеги молекулалардын диффузиялык, учкучтук жана эритмедеги илешкектиги жогорулайт деген. Өткөн кылымдын 20-30 жылдарынын аягында үчүнчү мезгил башталат. Бул мезгилде жогорку молекулалуу кошулмалардын түзүлүшүн терең үйрөнүү, алардын мейкиндиктеги түзүлүшүн аныктоо, мейкиндиктеги иреттелген түзүлүштөгү полимерди синтездөөдөн башталат.

9.1. Сызыктуу жана глобулярдуу полимерлер

Жогорку молекулалуу заттардын ичинен мурда белгилүү болгондордон түзүлүшү боюнча сызыктуу жана глобулярдык полимерлер болгон, целлюлоза менен крахмал белгилүү. Химиялык жаратылышы боюнча бул заттар полисахариддерге кирери барына белгилүү, аларды деструкциялаганда толук моносахаридке-глюкозага айланышат. Бул заттардын касиеттерин жана бири биринен айырмалануусу боюнча мурда эле химиктер изилдөөлөрдү жүргүзүп келишкен. Изилдөөлөрдүн натыйжасында бул эки затты акырындык менен гидролиздегенде целлюлозадан целобиоза, крахмалдан мальтоза жана гликоген бөлүнүп алынган. Жогоруда аталган бул дисахариддер эфирдик байланышы боюнча эки молекула глюкозадан куралган. Целлобиоза менен мальтоза стереохмиялык айырмалуулугу боюнча целлобиоза β -глюкозиддик байланышка ээ болсо, ал эми мальтоза α -глюкозиддик байланышка ээ.

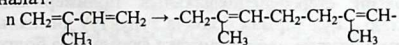


Изилдөөлөр көрсөткөндөй целлюлозанын физикалык касиеттери жипче түзүлүштө болуп, эритмедеги илешкектик абалы жогору болуп, целлюлозанын макромолекуласынын түзүлүшү сызыктуу түзүлүшкө ээ экендиги далилденди. Крахмалдын гидролизиндеги продуктылар болуп амилоза, амилопектин, жана гликоген болот. Амилоза молекуласы α -глюкозалык калдыктардан куралып, сызыктуу түзүлүшкө ээ. Ал эми амилопектиндин түзүлүшү бутакталган түзүлүшкө ээ болуп, жипче абалында эмес, мейкиндикте үч чендүү түзүлүшкө ээ. Гликогендин бөлүкчөсүн (жаныбар крахмалы) (молекулалык массасы миллионго жеткен) электрондук микроскоп менен текшергенде түзүлүшү шар сыяктуу абалда болгондугу далилденди. Целлюлоза жана амилопектиндин полимердик заттардын эки группасынын өкүлдөрү болуп саналат. Целлюлоза түзүлүшү сызыктуу абалда болсо, ал эми амилопектиндин глобулярдуу (шар сыяктуу) түзүлүштөгү молекулалар болушат. Жипче түрүндөгү молекула эритмеге өткөн кезде көп илешкек эритмени пайда кылса, ал эми амилопектиндин молекуласы (шар сыяктуулар) эритмеге өткөн кезде көбүшбөйт, салыштырмалуу төмөнкү илешкектикти көрсөткөн эритмени пайда кылат. Целлюлоза жана амилопектин полимерлердин молекулаларынын формасы боюнча айырмалануучу эки группа полимерлердин мисалы болуп саналат.

9.2. Каучук жана анын серпилгичтик касиети

Кеңири класстагы полимерлердин касиеттерин кароодо каучуктун серпилгичтик касиетин тышкы күчтүн таасиринде өзүнүн

формасын өзгөргүүсү, тышкы күчтү алып салганда кайрадан мурдагы абалына кайра келүүсү бизге жардам берет. Жаратылыш каучугу изопредин сызыктуу түзүлүшүндөгү полимери болуп саналат:

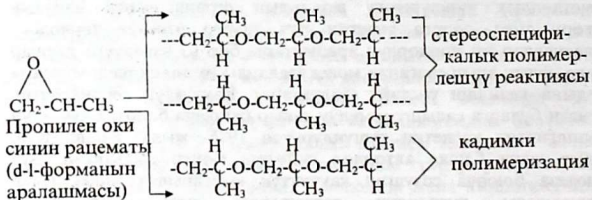


Каучуктун түзүлүшү Гарриес тарабынан аныкталган эле, ага озонду таасир эткенде озонид пайда болуп аны ажыратканда леулин альдегидинин пайда болушу аркылуу аныкталган болчу. Көптөгөн кату абалындагы телолор бул же тигил өлчөмдө серпилгичтик касиетке ээ болушат, башкача айтканда тышкы күчтүн таасиринде өзгөрткөн формасын, күчтү алып салганда кайрадан баштапкы абалына келиши. Ар түрдүү телолордун серпилгичтик деформациясы серпилгичтик модулу менен мүнөздөлөт, нерсеге таасир эткен күч менен анын узундугу же көлөмүнүн сандык байланышы аркылуу аныкталат. Көптөгөн кату заттардын созулуусу анчалык жогору эмес, мисалы, 1%-тен ашпайт, ал эми каучуктун созулуусу 100%ке чейин же андан да жогору болот.

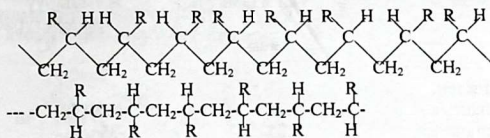
Кристаллдык түзүлүштөгү заттардын серпилгичтиги анчалык жогору эмес, аларга тыштан күч таасир эткенде торчодогу молекулалар же иондордун аралыктары бир аз өзгөрүүгө дуушар болсо, күчтү алып салганда молекулаларды же иондордун мурдагы абалына келишин растайт (толуктайт). Каучуктун серпилгичтик касиети буларга салыштырмалуу такыр башкача болот. Каучуктун серпилгичтик касиетин түшүндүрүүдө 1926- жылы Велиш Кун, Мейер жана башка авторлор гипотеза сунуш кылышкан. Бул гипотеза боюнча созулган каучуктун кыскарышы молекулалар ортосундагы күчтөрдүн тартылышы эмес, молекулалар ортосундагы жылуулук кыймылынын таасиринде деп көрсөтүшөт. Эгерде молекулалар ортосундагы күчтөр абдан эле аз санда болсо молекулалардын тартылууларында молекулалар ажырап кетиши мүмкүн эле, мисалы суюк заттар сыяктуу же чайырларга окшош. Ал эми молекулалар ортосундагы күчтөр абдан жогору болсо, алардын сыйгалануусунун натыйжасында алардын багыттары өзгөрүп кетүүсү мүмкүн эле (атомдордун жөнөкөй байланыштардын тегерегинде айланууларынын натыйжасында). Иштетилбеген чийки каучук аз санда серпилгичтик касиетке ээ болот. Ал эми температураны жогорулатканда пластикалык чайырга окшош болот. Вулканизация кезинде жип сыяктуу каучуктун молекуласында күкүрт атому аркылуу «сеткалануу» процессин жүрөт, ушунун натыйжасында молекулада серпилгичтик жогорулайт.

9.3. Стереорегулярдуу полимерлер

XX - кылымдын 40-жылдарынын аягында полимерлердин синтезделиш тармагында практикалык жана теориялык жагынан да чоң мааниге ээ болгон стереоспецификалык полимеризация реакциясы өнүгө баштады. Бул тармак боюнча туруктуу химиялык түзүлүшкө ошондой эле белгилүү мейкиндиктеги формага ээ болгон полимерлер синтезделе баштады. Стереорегулярдуу полимерлер баш аламан түзүлүштөгү полимерлерден түрдүү касиеттери боюнча, мисалы, жогорку температурада жумшаруусу жана механикалык касиеттери жагынан айырмаланган. Стереоспецификалык полимеризация методу боюнча мисалы стирол, пропилен сыяктуу мономерлерден жогорку сапаттагы пластикалык материалдар синтезделип алынды. Андыктан стереоспецификалык полимеризация реакциясынын эки тибин ажырата билүү керек. Полимеризациянын биринчи тибинин аткарылышында баштапкы мономерде стереоизомерия башкача айтканда, мономерде ассиметриялык углерод атомунун болушу шарт (зарыл). Мисалы,



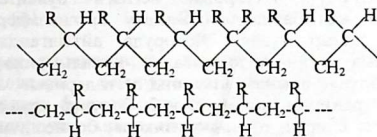
Стереоспецификалык полимеризация реакциясынын экинчи тибини эң маанилүүсү болуп саналат. Себеби, полимеризациянын биринчи тибинен айырмаланып баштапкы мономерде винил тибиндеги олефинде стереоизомерия болбойт, тескересинче стереоизомерия мономердин полимерге айлануусунда пайда болот. Биринчи жолу винилдик мономерлердин стереоспецификалык полимеризациясынын 1948-жылы Шильдкнехт тарабынан байкалган. Ал эми 1953-жылы сеторегулярдуу полимерди Италия окумуштуусу Дж. Натта тарабынан синтезделип алынган. Винилдик мономерлердин полимеризация реакциясы кезинде полимердин звенолорунда ассиметриялык углерод атомдору пайда болот. Бул ассиметриялык углерод атомдору башаламан иретсиз абалда болот. Пайда болгон полимер стереоспецификалык эмес деп аталып полимерди атактикалык полимер деп аташат.



Ia

Винилдик мономерлердин стереоспецификалык полимеризация мезгилинде полимердин звенодогу ассиметриялык углерод атомдору белгилүү иреттелген абалда болушат. Бул иреттелүүнү эки абал боюнча айырмалашат:

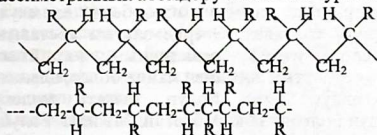
1. Изотактикалык чынжыр боюнча полимердик чынжырда ассиметриялык атомдор бирдей конфигурациялык абалда жайланышат. Мисалы:



IIa

Изотактикалык чынжыр

2. Синдотактикалык чынжыр боюнча полимердик чынжырдагы ассиметриялык атомдору алмашып турат. Мисалы:



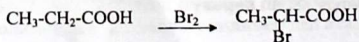
Синдотактикалык чынжыр

Мейкиндикте иреттелген структурага ээ болгон полимерлер кристаллдык түзүлүшкө ээ болуп, атактикалык полимерлерге караганда жогорку физика-механикалык касиеттерге ээ болушат. Мисалы, төмөнкүлөрдү карап көрөлү:

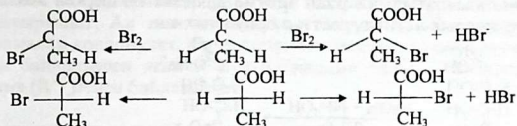
	Тыгыздык гсм ³	Жумшаруу температурасы °С
полипропилен, изотактикалык	0,92	160-170
атактикалык	0,85	-35
полистирол		
изотактикалык	1,08	230
атактикалык	1,05	85

9.4. Рацематтарды ажыратуунун методдору

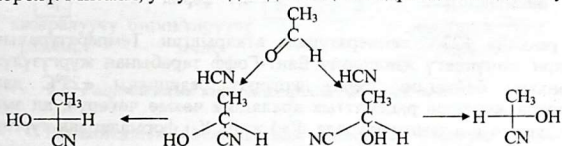
Оптикалык активдүү заттардын негизги булактарына өсүмдүктөрдүн жана жаныбарлардын жандуу организмдеринин составына кирген заттар түзөт. Жогоруда айтылгандардын составынан оптикалык активдүү кислоталар, мисалы вино, сүт, алма кислоталары бөлүнүп алынат, алкалоид негиздеринен- хинин, цинхонин, бруцин, стрихинин, анабазин ж.б. бөлүнүп алынса, ал эми спирттерден амил спирти, пропиленгликоль, борнеол, менто, карбонилдик кошулмалардан- камфора, ментон, углеводороддордун көп сандаган кошулмаларынан- пинен, камфен, лимонен бөлүнүп алынат. Бул оптикалык активдүү жаратылыш заттарына химиялык методдорду таасир этүү менен аларды өзгөртүп башка заттарды алууга болот. Реакция кезинде молекуланын ассиметриялык центри өзгөрбөсө молекуланын оптикалык активдүүлүгү сакталат. Эгерде заттын составындагы ассиметриялык углерод атому реакциянын натыйжасында оптикалык активдүү эмес заттын эсебинен пайда болсо, алынган зат да оптикалык активдүү эмес болуп чыгат, молекулада ассиметриялык атомдун болгонуна карабастан. Мындай болушунун себеби төмөнкүчө түшүндүрүлөт: химиялык реакция кезинде бирдей санда оптикалык активдүү заттардын аралашмасы- антиподдор пайда болот. Бул антиподдорду –рацематтар деп аташат. Мындай болушунун себебин төмөнкү реакциядан жеңил эле түшүнүүгө болот: мисалы, пропион кислотасына бромду таасир эткенде ассиметриялык углерод атому пайда болот.



Бул жерде оң (+) жана сол (-) изомердин аралашмасы – рацематтык аралашма пайда болот, себеби, CH_2 - группасындагы водород атому бром атому менен бирдей санда орун алмашат.

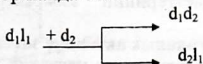


Ассиметриялык атом кошулуу реакциясында пайда болорун карап көрөлү. Мисалы, уксус альдегидинен циангидриндин пайда болушу:



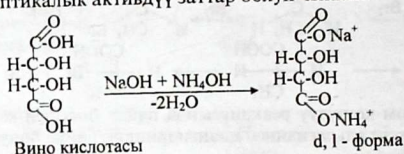
Атайын рацематтарды ажыратуу методдорду колдонуу менен антиподдорду бөлүүнүн натыйжасында оптикалык активдүү заттардын формаларын алууга болот. Рацематтарды ажыратуу методдордун ичинен мындан 100 жыл мурда колдонулган Луи Пастердин методу сунуш кылынат. Луи Пастер рацематтарды ажыратуунун үч методун сунуш кылат:

1. Кристаллдарды механикалык жол менен бөлүп алуу. Бул метод боюнча бири биринен формасы боюнча айырмаланган кристаллдарды бөлүп алышат.
2. Биохимиялык метод. Бул жол менен рацематтардын аралашмасында микроорганизм өстүрүлүп ал микроорганизм антиподдордун бирине таасир этпей, экинчисин жеп коюшат, натыйжада бир оптикалык активдүү форма таза түрүндө бөлүнүп алынат.
3. Химиялык метод. Бул метод боюнча рацематтык аралашмага оптикалык активдүү заттын тузун кошушат. Натыйжада диастереолор пайда болот.



1848-жылы Луи Пастер биринчи жолу оптикалык активдүү эмес жүзүм кислотасынан оптикалык активдүү затты бөлүп алган.

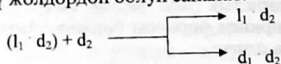
Ал биринчи жолу вино кислотасына NaOH кошкондо эки түрдү кристалдардын пайда болгондугун, ал кристаллдар формасы боюнча пластинка жана ийне түрүндө экендигин көрүп формасы боюнча ажыратып, алардан эритме даярдап текшерген кезде экөө тең оптикалык активдүү заттар болуп чыккан.



Бул реакция +27°C температурада аткарылган. Температуранын таасири жөнүндөгү изилдөөнү Вант-Гофф тарабынан жүргүзүлүп төмөнкүнү байкаган: эгерде жогорку реакцияны +27°C дан жогоруда жүргүзсө рацематтык аралашма чөкмө чөгөрүн, ал эми +27°C дан төмөн температурада d(+) жана l(-) формалардан турган конгломерат алынарын көрсөткөн.

9.5. Диастереомерлер аркылуу ажыратуу (Луи Пастердин үчүлүч жолу)

Диастереомерлер аркылуу рацематтарды ажыратып оптикалык активдүү заттарды алуу, практикалык жактан эн маанилүү жолдордон болуп саналат.



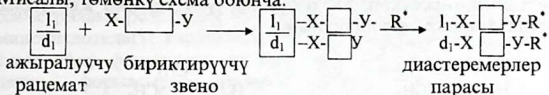
Ажыралуучу рацемат ($l_1 \cdot d_2$) ге оптикалык активдүү зат (d_2) ни таасир эткенде жаңы ($l_1 \cdot d_2$ жана $d_1 \cdot d_2$) заттары пайда болот, бул паралар антипод болбой турган паралар. Рацематтарды диастереомерлер аркылуу ажыратуу жолу практикалык жактан үч негизги операцияны аткаруу керек:

1. Диастереомер парасын пайда кылуу
2. Бул параларды касиеттеринин айырмачылыгы боюнча ажыратуу
3. Диастереомерлерди оптикалык активдүү заттарга ажыратуу.

Ажыралуучу рацемат кислоталык же негиздик касиетине карата ага туз пайда кылуучу оптикалык активдүү затты таасир этүү керек. Мисалы, рацемикалык аминдерди ажыратуу үчүн ага кычкыл касиетке ээ болгон оптикалык активдүү карбон кислоталарын же

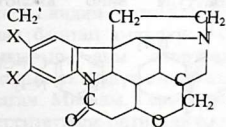
сульфокислоталарын таасир этүү керек, ал эми рацемикалык кислотаны ажыратуу үчүн ага оптикалык активдүү негиздерди көбүнчө алкалоиддерди таасир этишет. Ажыралуучу рацемикалык зат менен ассиметриялык реактивди бириктирүүчү звено менен туташтырышат. Ал эми бириктирүүчү звеното бифункционалдык кошулмалар колдонулат, бир функционалдык жагы ажыралуучу зат менен байланышса экинчи функционалдык жагы ассиметриялык реактив (R^+) менен байланышат.

Мисалы, төмөнкү схема боюнча:



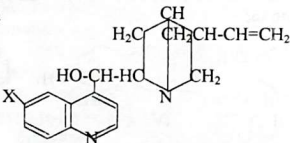
9.6. Рацемикалык кислоталардын ажыралышы

Рацемикалык кислоталарды ажыратуу биринчи жолу Луи Пастерге таандык. Пастер жүзүм кислотасын ажыратууда ассиметриялык негиз катарында алкалоид цинхонинди колдонгон. Азыркы кезде рацемикалык кислоталарды ажыратууда негизги реактив катарында алкалоиддер колдонулат. Көбүрөөк колдонууга ээ болгондорго:стрихинин (I), бруцин (II), хинин (III), цинхонин (IV), морфин (V).



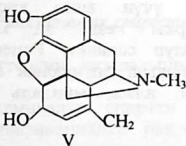
I. $X=H$

II. $X=OCH_3$

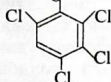


III. $X=OCH_3$

IV. $X=H$
 $CH_3-CH-COOH$



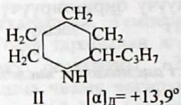
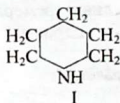
V



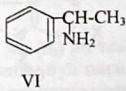
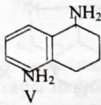
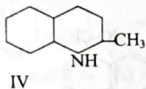
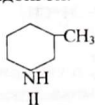
VI

9.7. Рацемикалык аминдердин ажыралышы

Рацемикалык аминдердин ажыралышы үчүн негизги жолу кислоталардыкы сыяктуу эле туз пайда кылуу жолу болуп саналат. Ассиметриялык реактив болуп кычкыл мүнөздөгү оптикалык активдүү кошулмалар саналышат. Биринчи жолу рацемикалык негиздин ажыралышында вино кислотасынын жардамында жүргүзүлгөн. 1888-жылы Ладенбург 2- метилпиперидиндин (I) жана 2- пропилипиперидиндин (II) вино кислотасынын жардамында ажыралышын көрсөткөн. Оңго бурулуучу (II) форма жаратылыш алкалоиди конинге окшош болгон.



Бир нече жылдан кийин бул суроого Ладенбург кайрадан кайрылып ажыратуу методун тактаган. Анын айтуусу боюнча таза түрүндөгү оптикалык активдүү затты алыш үчүн эритмедеги оптикалык форманы бир нече жолу перекристаллизациялоо керек деген. Ошондон кийин гана таза түрүндөгү оптикалык активдүү зат алынган. $[\alpha]_D = +37,2^\circ$. Ладенбург аркылуу β - пипиколинди (III) жана тетрагидрохиналдинди (IV) ажыратууда вино кислотасын колдонгон.



Бамбергер 1,5- диаминотетрагидронафталин (V)ден оптикалык активдүү заты алыш үчүн вино кислотасын колдонсо Ловен да α -фенилэтиламиндин (VI) ажыратуу үчүн вино кислотасын колдонгон. Вино кислотасы азыркы кезде эң маанилүү ассиметриялык кычкыл реактив болуп саналат. Рацемикалык аминдерди ажыратууда башка жаратылыш оптикалык активдүү кислоталар да колдонулду мисалы, алма, миндаль (бадам) кислоталары.

9.8. Рацемикалык аминокислоталардын ажыралышы

Рацемикалык аминокислоталарды ажыратууда ассиметриялык кычкыл же негиздик касиетке ээ болгон оптикалык реактивдер колдонулат. Оптикалык жактан активдүү аминокислоталарды алуу үчүн оптикалык активдүү кислоталарды жана негиздерди (аминдерди) алуудагы бардык жолдор аминокислоталарды ажыратууда жарактуу болуп саналат, себеби аминокислотанын молекуласынын карбоксил группасы үчүн амин керек болсо, ал эми амин группасы үчүн кислота керек кылынат. Эркин аминокислота ички тузду пайда кылгандыктан вино, алма кислоталары менен диастереомердик тузду пайда кылбайт. Демек, кычкыл ассиметриялык реактивдер бул жерде керек кылынбайт. Андаыктан аминокислотадагы карбоксил- COOH группасын этерификациялап татаал эфир формасына, ал эми амин NH_2 амин группасын N -ацетил формасына өткөрүү керек. Бул жол менен аминокислоталарды ажыратууну Э.Фишер тарабынан жүргүзүлгөн. 1899-жылы Э.Фишер аланинди, аспарагин жана глутамин кислоталарын ажыратуу менен оптикалык активдүү аминокислоталарды алган.

Ал үчүн Э.Фишер жогоруда аталган кислоталарды NaHCO_3 катышуусунда хлордуу бензоилди таасир этип, N -бензоилдик туундусун алган. Алынган затка стрихниндин жана бруциндин туздарын таасир этүү менен пайда болгон диастереомерлерди ажыратып туз кислотасы менен гидролиздеп эркин аминокислотаны оптикалык активдүү формада алган. Кийинчерээк Э.Фишер жогоруда аталган жолдор менен тиразиндин, лейциндин жана фенилаланиндин оптикалык активдүү формаларын алган. 1957-жылдан баштап аминокислоталарды алардын татаал эфирлерине айландырып, аны спирттик чөйрөдө гидролиздөө аркылуу оптикалык активдүү аминокислоталарды алуу жолдору колдонула баштаган. Мисалы, Германиянын росток жана Галл шаарларынын университетинде оптикалык активдүү аминокислоталар эркин жана эфирдик формаларда бөлүнүп алына баштады. Аминокислоталардын оптикалык мындай активдүү формалары пептиддерди синтездөөдө кеңири колдонулган.

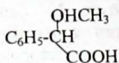
9.10. Рацемикалык спирттердин ажыралышы

Спирттердин ажыралышында эң маанилүүсү эки жол болуп саналат:

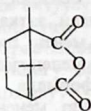
1. рацемикалык спиртти оптикалык активдүү кислота менен этерификациялап пайда болгон татаал эфирди майдалап кристаллизациялоо.

2. Спиртти эки негиздүү кислота менен этерификациялап кычкыл эфирине ассиметриялык негизди таасир этүү менен диастереомердик тузун пайда кылуу.

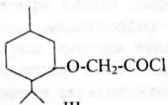
Экинчи жол-реакцияга «бириктирүүчү звенону» киргизүү менен спирттердин ажыралышы, кислотанын ажыралышына алып келүүчү түрдүү варианттар болушу мүмкүн. Бул жол өзгөчө кеңири таркалган жолдордон болуп саналат. Биринчи жол боюнча кычкыл ассиметриялык реактив менен спирттерди ажыратууда миңдал кислотасы (I), ангидрид (+)- камфора кислотасы (II), камфорсульфокислотасынын хлорангидриди, ментилоксиуксус (III), жана борнилоксиуксус (IV) кислоталары колдонулган. Мисалы, ментолду ажыратуу үчүн (-) миңдал кислотасы колдонулган. (+) камфор кислотасынын (II) ангидриди менен спирттердин чектелген сандарын гана ажыратууга жетишилген. Камфорсульфокислотанын хлорангидриди менен ментолду ажыратууда колдонулган. Ментилоксиуксус кислотасынын хлорангидридин (III) жана борнилоксиуксус кислотасын реактив катарында колдонууда сезилерлик жетишкендиктер болду.



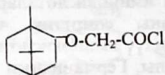
I



II



III



IV

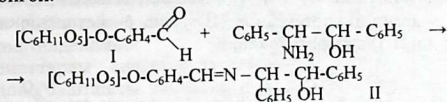
Жогоруда көрсөтүлгөн реактивдерди колдонуу менен спирттердин ажыралышында жетишилген, ал эми калдык $\text{CH}_2\text{-CO}$ – оптикалык активдүү спирт менен ажыралуучу рацемикалык спирттин ортосундагы бириктирүүчү звено болуп кызмат кылат.

9.11. Карбонилдик кошулмалардын ажыралышы

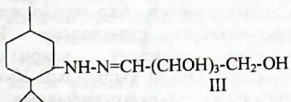
Рацемикалык альдегиддердин жана кетондордун ажыралышы үчүн карбонильдик кошулмаларга мүнөздүү болгон реактивдер

колдонулган, мисалы реакциялык чөйрөгө оптикалык активдүү радикал киргизилген.

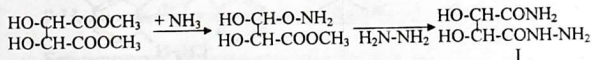
Биринчи жолу карбонильдик кошулманы ажыратууну Эрленмейер баштаган. Ал 1,2 - дифенилэтаноламинди (II) ажыратууда салицил альдегидинин (I) глюкозидин - гелицинди колдонгон:



Бул мисалда рацемикалык аминдин ажыралышы оптикалык активдүү альдегиддин Шиффтин негизи аркылуу жүргүзүлгөнү көрүнүп турат, тескерисинче бул реакцияда рацемикалык карбонильдик кошулма оптикалык активдүү аминдин катышуусунда Шиффтин негизи аркылуу жүргүзүлөт. Нейберг башкача жолду көрсөткөн. Ал рацемикалык арабинозага (-) ментилгидразинди таасир этип гидразондун диастереомердик антиподдун (III) алган. Мында (+) арабинозанын гидразонукристаллдык зат болуп, ал эми (-) арабинозанын гидразону май сыяктуу зат болгон. Ошондуктан пайда болгон диастереомерлерди бири биринен ажыратуу жеңил болгон.

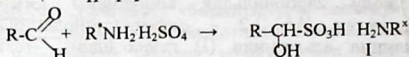


Нердель жана Хенкель 1952-жылы карбонильдик кошулмаларды ажыратуудагы жеңил реактивди вино кислотасын тандап алган. Аны үчүн ал вино кислотасынын диметил эфирине аммиакты жана гидразингидраты таасир этип вино кислотасынын амингидразин алган (I).

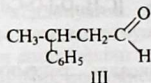
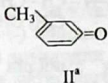
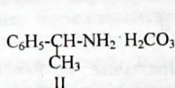


Бул кошулма көптөгөн альдегиддердин жана кетондордун чектүү жана ароматтык катардагы кошулмалар менен жакшы кристаллдануучу гидразондорду пайда кылган «тартрамазондорду» пайда кылуу менен булардын ажыралышында оптикалык активдүү заттарды алышкан.

Адамс жана Гарбер «бисульфиттик реакцияны» тандап алышып, оптикалык активдүү аминдин бисульфиттик кошулмасын тандап алып реакция жүргүзүшкөн.

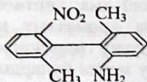
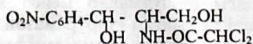
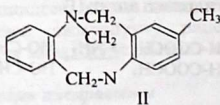
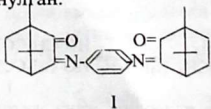


Бисульфиттик кошулма (I) (+)- α -фенилэтиламиндин жардамы менен алар 3-метил-циклогексаное (II) жана β -метилгидрокориичный альдегидин (III) ажыратышкан.



9.12. Адсорбциялык ажыроо

Адсорбция методу диастереомерлердин аралашмасын ажыратууда колдонулуп келген. Антиподдордун оптикалык активдүү адсорбенте ажыралышы жеңил жолдордон болгон. Бул жерде диастереомерлердин адсорбент менен байланышты пайда кылат. Бул кубулуш биринчи жолу боек заттардын антиподдорунун ассиметриялык атому бар оптикалык активдүү булалардагы адсорбция кубулушу байкалган. Миңдал кислотасынын (+) жана (-) формалары алкалоид кармаган көмүрү бар жүндө жана казеинде түрдүү күчтө адсорбцияналары аныкталган. Кийинчерээк антиподдордун оптикалык активдүү кварцта түрдүчө адсорбцияналары текшерилген. Өткөн кылымдын 30-жылдарында лактоза менен толтурулган хроматографиялык колонкада антиподдорду ажыратууну жүргүзүшкөн. Бул жол менен парафенилен-бис-иминокамфора (I), Трегердин негизи (II), хлоромидетин (III) жана 2-амино-2-нитро-6,6 дитолил (IV) ажыратылган. Лактозадан башка да адсорбент катарында бруцин колдонулган.



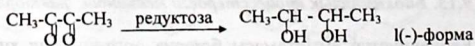
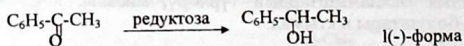
Оптикалык активдүү адсорбент катарында айрыкча жетишкендик менен крахмал колдонулган. Оптикалык активдүү адсорбент катарында кийинчерээк синтетикалык чайырлар, мисалы, феноло-альдегиддик чайыр колдонулган. Япон окумуштуулары ион алмашкыч чайырды колдонушуп миндал кислотасынын антиподун ажыратышкан. Мисалы, алар стирол жана дивинилбензолдун сополимерине (+)- α -фенилэтиламиндин хлорметилденгенин киргизишкен. Кийинки жылдары рацематтарды ажыратууда кагаздагы хроматография методун колдоно башташты. Биринчи жолу фенилглицинди ажыратууда (+)-камфорсульфо кислотанын эритмеси менен нымдалган кагазды колдонушкан. Кадимки кагаз, оптикалык активдүү заттын эритмеси менен нымдалбаган кагаз ассиметриялык адсорбенттин касиетин көрсөткөн, себеби целлюлоза оптикалык активдүү булла болуп саналат. Япондук окумуштуулар кагаздагы хроматография методун колдонуу менен көптөгөн аминокислоталарды ажыратышкан. Кагаздагы хроматография методу менен ажыратылган оптикалык активдүү заттар боюнча илимий иштердин обзору «жаратылыш» жана болгардык журнал «Фармация» журналдарында жарыяланган. Адсорбциялык метод менен рацематтарды ажыратууда өзгөчө 1952-жылдары аткарылган илимий иштер чоң кызыгууларды пайда кылган. Бул жолдо силикагелге ассиметриялык адсорбенттин касиетин берүү болуп саналат. Аны үчүн составында натрий силикаты жана оптикалык активдүү зат камфорсульфо кислотасы же миндал кислотасынын эритмесинде силикагелди кычкылдандырышат. Пайда болгон гель эритмеден оптикалык активдүү затты кармап калат, аны спирт менен жууп алгандан кийин мурдагы силикагель өзү калган. Оптикалык активдүү антиподду ажыратуу үчүн бул аралашма аркылуу даярдалган силикагелди өткөргөн кезде силикагель аркылуу бир оптикалык активдүү бир форма кармалып калат. Адсорбенттин үстүндө химиялык байланыштардын түрлөрү, мисалы, Si-C; Si-O; Si-Cl пайда болуштары ыктымал.

9.13. Биохимиялык процесстердеги мейкиндик факторлору

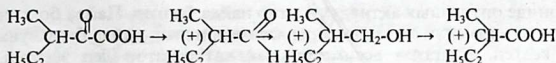
Берцелиустун аныктамасы боюнча органикалык химия XIX-кылымдын башталышында өз алдынча илим катарында «өсүмдүктөрдүн жана жаныбарлардын заттарынан пайда болгон». Кийинки он жылдын аралыгында органикалык химия өзүнүн бардык күчүн углероддун кошулмаларын синтездөөгө жумшады. Органикалык химия өзүнүн өнүгүү жолунда заманбап

изилдөөлөрдүн методдору менен куралданып алып өзүнүн башкы маселесине жаныбарлардын жана өсүмдүктөрдүн татаал заттарынын составын, алардын түзүлүшүн келип чыгышын үйрөнүүгө багыттады.

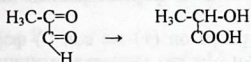
1907-жылы Фарадейдин урматына арналган кечеле Э.Фишер төмөнкүдөй сөздү айткан: «органикалык химия биология менен бирдикте бардык күчүн баштапкы максатына багыттады». Органикалык химиянын биологиядан өткөн кылымда бөлүнүшү зарыл, закон ченемдүү эле, андан бери органикалык химия эксперименталдык методдор жана теориялар менен куралданып алды. Азыр бул илим аналитикалык жана синтетикалык тажрыйбаларга ээ болгондон кийин химиктер өздөрүнүн атакдаңкы жана биологиянын пайдасына ишке кирише башташты. Органикалык химия илими басып өткөн ушундай эле жолду стереохимия илими да басып өттү. Биохимиялык процесстердеги мейкиндиктин факторлорду биринчи болуп Луи Пастер байкаган. Мисалы, 1857-жылы виноград кислотасынын рацематына микроорганизмдерди таасир эткенде жалаң гана (-) солго бурулуучу оптикалык активдүү формасы калганын байкаган. Луи Пастердин ушул байкоосунун натыйжасында Пастердин рацематтарды ажыратуунун биохимиялык жолун (Пастердин экинчи методу) сунушталган. Пастердин ушул методу аркылуу аминокислоталардын d(+) изомерлери бөлүнүп алынган, мисалы, аларга: аланиндин, лейцин, валин, изолейцин, изовалин, серин, фенилаланин, глутамин кислоталарынын оптикалык активдүү формалары бөлүнүп алынган. Ферментативдик айланууларда жалаң эле рацематтардын ажыралышына жетишпей ассиметриялык синтездин аткарылышына да жетишилет. Көптөгөн ассиметриялык синтездер ферменттердин таасири астында жүрөрүн Нейберг жана анын окуучулары тарабынан изилденген. Мисалы, клеткадан алынган фермент редуктаза кетондорду ассиметриялык калыбына келүүсүнө жөндөмдүү болгон.



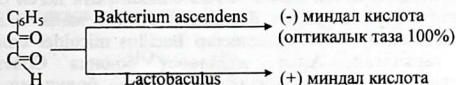
Метилэтилпировиноград кислотасына дрожжи суусундагы ферменттин таасиринде оптикалык активдүү заттар алынган.



Булчуң ткандарынан жана боордон бөлүп алынган фермент Нейберги боюнча «ассиметриялык дисмутация» реакциясын жүргүзүүгө жөндөмдүү.



Фенилглиоксаль түрдүү ферменттердин таасиринде оң (+) же сол (-) антиподдорду пайда кылат:



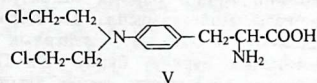
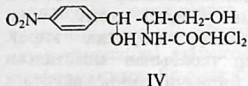
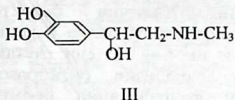
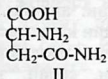
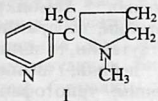
Ферментативдик ассиметриялык синтездер биринчи оптикалык активдүү органикалык заттар кандайча пайда болгондугу жөнүндө маалымат бере албайт. Бул суроого жооп катарында «жандуу организм ассиметрияны жаратууга жөндөмдүү» деп айтылат, башкача айтканда оптикалык активдүү эмес затты оптикалык активдүү затка айландырат дешет.

XX-кылымдын башталышында циркулярдык-поляризацияланган нурдун таасиринде оптикалык активдүү эмес заттан оптикалык активдүү заттын алынышын эксперименталдык жол менен далилдешкен. Кадимки шартта циркулярдык-поляризацияланган нур айдын нуру же деңиздердин үстүнөн чагылдырылган күндүн нуру болот.

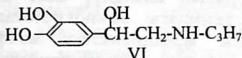
Жаратылыш шартында пайда болгон циркулярдык-поляризацияланган нур биринчи ассиметриянын пайда болушунун себептери деп табышкан. Лабораториялык эксперименте тажрыйбанын эффектүүлүгү абдан аз болгон, бирок миллион, миллион жылдардагы бул эффекттин таасирдүүлүгү чоң деп айтса болот. Бирок, окумуштуулар биринчи ассиметриянын пайда болушун циркулярдык-поляризацияланган нурдан эмес, ассиметриялык катализден деп аныкташат. (Терентьев, Клабуновскийлер). Азыркы кезде жер бетиндеги тиричиликтин келип чыгышы, татаал органикалык кошулмалардын пайда болушу жөнөкөй углерод жана азот кармаган кошулмалар сууда эришип органикалык эмес заттардын, топурак кварц ж.б. каталитикалык

таасиринде оптикалык активдүү заттар пайда болгон. Пайда болгон оптикалык активдүү зат андан ары ассиметриянын пайда болушуна алып келген. Кварцты ассиметриялык катализатор деп эсептеп, биринчилик оптикалык активдүү заттын пайда болушунун негизи деп эсептесе болот. Оптикалык активдүү формалардын келип чыгышынан башка да жандуу жаратылышты мисалы, мейкиндиктеги формалары I (-) катардагы аминокислоталар, d(+)-катардагы канттардын атайын формаларынын пайда болушу кездешет.

Оптикалык активдүүлүктүн оң (+) же сол (-) формаларынын пайда болушун изилдөө үчүн Москва университетинин профессору В.Алпатов төмөнкүдөй байкоо жүргүзгөн. Анын ою боюнча жандуу организмдердин ассиметриясы оптикалык активдүү молекулаларды түзүүчүлөрдүн ассиметриясы менен тыгыз байланышта деген ойдо болгон. Алпатов жер шарынын бетиндеги оң (+) жана сол (-) формаларды пайда кылуучу бактериялар *Bacillus micoides* спирал формасында таркалган. Анын изилдөөсү боюнча Советтер Союзунун бардык территорияларында бир форма болуп, ал эми Кавказда Уссурий крайында жана Тянь-Шанда гана эки форма кездешкен. Демек, ушул райондорду «жаратылыш коруктары» деп атоого болот, себеби миллиондогон жылдар мурда байыркы үчүнчүлүк фауна флоралар деп эсептөөгө болот деп түшүндүрөт. Көп жылдары изилдөөнүн натыйжасы төмөнкүнү көрсөттү: Советтер Союзунун территориясындагы түрлөрдүн 93%- сол (-) формалар, 2%- гана оң (+) форма болуп чыккан, 4%- оң жана сол форма болгон (рацемикалык түрлөр). Рацемикалык же оң (+) формага тропикалык өсүмдүктөрдүн семействосу кирген. Ушулардын негизинде Алпатов төмөнкүдөй корутундуга келген: экваторго жакындаган сайын «рацемикалууулук» өсөт, себебин эки жол менен түшүндүрсө болот: тропикалык фауна, флоралар байыркылар, же болбосок экватордо кандайдыр бир белгисиз рацемикалык факторлор таасир этишет. Физикалык жана химиялык касиеттери боюнча айырмаланбаган бир эле заттын антиподу бири биринен физиологиялык таасир этүүсү боюнча кескин айырмаланышат. Мисалы, тамекинин алкалоиди никотин (I), оң формасы, сол формасына караганда уулуу келет, (+) форма аспарагин (II) даамы тату болсо, ал эми анын антиподу даамсыз келет. Адреналиндин (III) антиподунан (-) сол формасы күчтүү гормоналдык касиетке ээ болот. Хлоромецетиндин (IV) (-) сол формасы активдүү антибиотик болсо, ал эми анын антиподу активдүү эмес, l(-) форма сарколизин «шишикти» дарылоодо активдүү форма болсо ал эми d (+) формасы активдүү эмес.

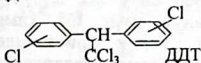


Изопропилнорадреналин (VI) (+) оң формасы (-) сол формасына караганда 800 эсе күчтүү бронхо кеңейтүүчү касиетине ээ болот. Синтез түрүндө алынган (-) морфин оруну басандатуучу (аналгетикалык) касиетке ээ эмес.



Стереоспецификалык жагынан да антиподдор айырмаланышат. Мисалы, гексахлорциклогександын сегиз мейкиндикдик изомерлеринин ичинен бири гана гамма-изомери эң күчтүү инсектициддик касиетке ээ.

Римшнейдер өзүнүн изилдөө иштеринде инсектициддик касиетти молекуладагы атомдордун жөнөкөй байланыштын айланасында эркин айлануусу да таасир этет деп көрсөтөт. Мисалы, ДДТ-молекуласында хлор атому п-пара абалында эмес о-орто абалында болсо, инсектициддик касиети төмөн болот деп көрсөтөт.



Биологиялык процесстеги стереоспецификалык абалдын себеби жандуу организмдин мейкиндиктеги белгилүү абалды катализаторлор- ферменттердин ролу чоң болот.

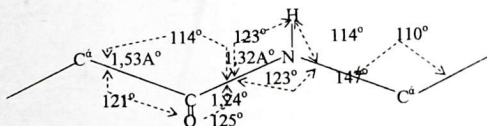
9.14. Белоктук заттардын мейкиндиктеги түзүлүшү

Белоктук заттар оптикалык активдүү касиетке ээ экендиги Луи Пастердин убагында эле белгилүү болгон. Текшерүүдө аныкталган, белоктун оптикалык активдүү касиетке ээ болушунун себеби белоктун составына кирген аминокислоталарынын оптикалык активдүү болушунда. Э.Фишер белоктордун составындагы аминокислоталар оптикалык активдүү формада гана болорун

аныктаган. Кадимки белоктордун составынан төмөнкү аминокислоталарды бөлүп алышкан: аланин, аргинин, аспарагин кислотасы, цистин, цистеин, глутамин кислотасы, глутамин, глицин, гистидин, оксизин, оксипромин, изолейцин, лейцин, лизин, метионин, фениалаланин, промин, серин, треонин, триптофан, тирозин, валин. Бардык белоктук аминокислоталар глицинден белоктун составына оптикалык активдүү формада кирет. Оптикалык бурулуу бурчу Луи Пастер тарабынан аныкталган белоктун составынан бөлүп алынган биринчи аминокислотага аспарагин кислотасы болуп саналат. Андан кийин белоктун составынан оптикалык активдүү аминокислоталар глутамин кислотасы, лейцин, цистеин жана фенилаланин бөлүнүп алынган. Жогоруда аталган аминокислоталар кычкыл чөйрөдө гидролизденип алынган, ал эми чөйрө щелочтук болгондо рацемизацияланып оптикалык активдүү эмес аминокислоталар алынган. Белоктун составындагы аминокислоталар L- катарга таандык болгон бирдей мейкиндиктеги конфигурацияга ээ экендигин изилдөөлөр көрсөттү. Химия илиминин өнүгүшүнүн азыркы деңгээлинде далее болсо белок молекулаларынын структураларынын изилдөө өтө кыйын.

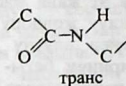
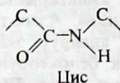
1954-жылы биринчи жолу инсулин белогунун (кандагы канттын санын жөнгө салат) биринчилик структурасы чечмеленди, мына ошентип, биринчилик структураны чечмелөөгө 10 жыл убакыт жумшалган. Инсулиндин молекуласы эки полипептид чынжырынан турат. Анын бир чынжырында 21, ал эми экинчи чынжырында 30 аминокислоталык калдыктан турат. Азыркы учурда инсулинди синтездеп алуу иш жүзүнө ашырылды. Бир полипептид чынжырын алуу үчүн 138 химиялык реакцияны жүргүзүүгө туура келген. Тирүү организмдерде белоктордун синтезделиши өтө тез жүрөт (айрым учурларда көз ачып жумганча), ошондуктан окумуштуулар синтезделүү механизмдин өтө талаптануу менен изилдөөдө. Белокторду лаборатория жана химиялык заводдордун шарттарында синтездөө өтө татаал проблема болуп саналат. Бул проблеманын чечилиши менен бүткүл адамзат эң зор жеңишке ээ болмок эле, анткени, техникада, медицинада, ж.б жерлерде керектелинуучү ар түрдүү заттарды жана материалдарды алуунун эбегейсиз булактары ачылмак. Тамак-ашты биохимиялык жана синтездөө жолу менен алуу проблемасы да ишке ашмакчы. Жасалма тамак-аш азык-түлүктөрүн өндөрүү боюнча микробиологиялык өнөр жайларда түзүү жаатында алуу окумуштуу А.Н.Несмеянов кеңири изилдөөлөрдү жүргүзгөн. Окумуштуунун бул иштерин кийинки муундагы окумуштуулар улантууда. Азыркы

мезгилде жасалма эт жана жасалма балык азыктарынын 120 дан ашык түрлөрүн алуу жолдору иштелип чыккан. Азык-түлүктөрдү жасалма жол менен алууну иш жүзүнө ашыруу эки багытта жүргүзүлүүдө. Биринчи багыт- бул өсүмдүк белокторун, мисалы, маш, буурчакты пайдаланууга, экинчи багыт- микробиологиялык жол менен нефтиден алынган продуктылардын белокторун колдонууга негизделген. Белоктук заттардын мейкиндиктеги түзүлүшү жана молекулалардын конформациялык абалдары да окумуштууларды кызыктырып келген. Белоктук молекулалардын конформациясы боюнча Нобель сыйлыгынын эки жолку лауреаты Лайнус Полингдин 1954-жылы жарыяланган илимий макаласында мындай дейт- белоктордун касиети жалаң эле полипептидик чынжырдагы аминокислоталык калдыктардын иреттүүлүгүндө гана эмес, конформациялык чынжырдын мейкиндиктеги жайланышы менен да мүнөздөлөт деген. Мисалы, белоктордун денатурацияланышы (жаратылыш белогунун спецификалык касиетинин жоготулушу) полипептидик чынжырдын конформациялык абалынын өзгөрүшүнө байланыштуу жүрөт. Рентгенографиялык методдун жардамы менен полипептиддин молекуласынын валенттик бурчтарын, атомдор ортосундагы аралыктарды өлчөө менен полипептиддин жана белоктун моделинин мейкиндиктеги түзүлүшүн аныкташкан. Полипептидик чынжырдын негизги структурасы -амиддик группа-аминокислотанын молекуласындагы пептидик байланыш болуп саналат.



Сүрөт-6. Пептидик чынжырдагы валенттик бурчтар жана атомдор ортосундагы аралыктар.

Атомдор ортосундагы аралыктар стандарттык C-N жана C-O аралыктарына салыштырганда өзгөрүлгөн абалда болушат кошулмаларда. Ал эми $>C=O$ байланышы пептидик байланышта карбонилдик байланышка караганда ($>C=O$ $1,2 \text{ \AA}$) жогору экендиги байкалат. Ошондуктан пептидик байланыш аралык мезомерия-амиддик байланыш үчүн деп каралат. Пептидик байланыштагы эркин айлануусу эки конформацияны пайда кылат.



Пептидик группанын диполдук моментин жана башка касиеттерин изилдегенде трансoidдик конформацияда экендиги аныкталган. 1951-жылы Полинг белок молекуласынын мейкиндиктеги модели үчүн « α -спираль» формасын сунуш кылат. Мисалы, α -спираль цилиндрге оролгон жип формасында элестетип, жанаша булактардагы $-NH$ жана $>C=O$ группалары бири бири менен водороддук байланышта болорун көрсөткөн. А-спиралдык конформация абалында α -кератин, чачтын белогу, жүн, шелк, ж.б. белоктук заттардын молекуласындагы полипептидик байланыштар созулган чынжыр сыяктуу абалда болуп, бири бири менен молекулалар ортосунда водороддук байланышта турушат.

Адабияттар

1. «Практикум по высокомолекулярным соединениям». М. Химия 1985г.
2. Ю.К.Юрьев «Практические работы по органической химии» Изд. Химия М. 1964г.
3. В.В.Некрасов. «Руководство к малому практикуму по органической химии» Изд. Химия М. 1964г.
4. М. Н. Храмкина «Практикум по органическому синтезу» Изд. Химия 1974г.
5. А.А.Бабушкин, П.А. Бажулин, Ф.А.Королев, А.Р. Стриганов «Методы спектрального анализа» Изд.Московского Университета 1962г.
6. В.А.Миронов, С.А.Янковский «Спектроскопия в органической химии» Москва, Химия, 1985г.
7. Т.Т. Жумабаева, Г.С. Саипкулова, Ж.Т. Молдалиев «Биохимия боюнча лабораториялык колдонмо» Ош 2007ж.

Терминология

Жогорку молекулалуу кошулмалардын химиясын жана технологиясын туура түшүнүүдө кээ бир терминдерди жөнөкөйлөштүрүп берүүнү туура таптык.

Макромолекула – бул составы бир түрдүү атомдордон же атомдор группасынан туруп, алар химиялык байланыштар менен байланышкан молекулалык массасы 10 000 ден жогору болгон кошулмалар аталат.

Полимер - жогорку молекулалуу кошулмалардын аталышы.

Элементардык звено - макромолекуланы пайда кылууда бир түрдүү химиялык байланышка катышкан, составында минималдык атомдордун саны болгон молекула аталат.

Полимеризация даражасы - макромолекуладагы элементардык звенордун саны.

Чынжырыдагы атомдордун саны - макромолекуланын негизги чынжырындагы гетероатомдорду кошуп эсептегендеги атомдордун саны (бутактагы атомдор эсепке алынбайт).

Полимергомологиялык катар - составы жана түзүлүшү боюнча окшош болгон жогорку молекулалуу кошулмалар, бирок молекулалык салмагы жана полимеризация даражасы боюнча айырмаланган кошулмалар аталат.

Молекулалык салмагы боюнча полидисперстүүлүк составы макромолекуладан турган ар кандай полимердик заттар полимергомологиялык катарга ээ болгону менен ар кандай методу колдонуп, өз алдынча фракцияларга бөлүүгө мүмкүн эмес.

Бөлүштүрүү функциясы - бул математикалык чоңдуктун туюнтулушу молекулалык салмак боюнча полидисперстүүлүк 1 гр полимердеги полимердин массалык санын көрсөтөт же болбосо 1 моль заттагы полимердин даражасын көрсөтүүчү сан болот.

Орточо молекулалык масса - молекулалык салмагы боюнча бирдей эмес бир нече заттардын молекулалык массасын аныктоодо орточо алынган санды айтышат.

Фракционирдөө - молекулалык салмагы түрдүчө болгон бир нече макромолекулалык заттардын аралашмасынан бир затты бөлүп алуу. Бул жол менен бөлүп алынган заттын молекулалык массасы да азыраак болот, полидисперстүүлүгү да азаят.

Полимероднороддук заттар - синтездик жол менен алынган жана бөлүп алынган жогорку молекулалуу кошулманын элементардык звеносунун химиялык байланышы, түзүлүшү окшош болгон заттарды аташат.

Полимеризомердик заттар - булар окшоштугу болгон жогорку молекулалуу кошулмалар, бирок түзүлүшү жана химиялык байланыштары жагынан бир аз айырмаланган заттарды аташат.

Полимерлердин окшоштук өзгөрүүлөрү - жогорку молекулалуу кошулмалардын туундуларын алууда полимерлешүү даражасынын өзгөрбөөсү менен жүргөн бирок молекулалык массасы өзгөрүп, негизги чынжырдагы атомдордун саны сакталган кошулмаларды аташат.

Сызыктуу, бутакталган жана сеткаланган жогорку молекулалуу кошулмалар - макромолекуланын түзүлүшүн пайда кылууда элементардык звенонун функционалдуулугу – бифункционалдуу болсо макромолекуланын химиялык түзүлүшү сызыктуу болот, ал эми элементардык звенонун функционалдуулугу – экиден көп болсо, анда макромолекуланын түзүлүшү «сетка» түрүндө болуп, эриткичтерде эрибеген балкып эрибеген полимер алынат.

Сеткаланган полимерлер - деп мейкиндиктик түзүлүшкө ээ болгон, эриткичтерде эрибеген, балкып эрүүсү болбогон полимерлерди аташат.

Орун алмашкан макромолекулалар – сызыктуу түзүлүштөгү көптөгөн макромолекулалардын негизги чынжырында бутакталган чынжырлары болот. Бул бутакталган чынжырдын элементардык звеносу полимердин негизги чынжырынын элементардык звеносуна окшош болот, бирок узундугу жана жайланышы боюнча айырмаланат.

Молекулалык коллоиддер - жогорку молекулалуу кошулмалардын эритмесиндеги коллоиддик бөлүкчөлөрдүн өзү полимердик молекулалар болуп саналат.

Мицеллярдык коллоиддер - көпчүлүк учурда бир тектүү төмөнкү молекулалуу кошулмалардын эритмелериндеги молекулалар коллоиддик бөлүкчөлөрү менен кошумча валенттүүлүк күчтөр аркылуу байланышат.

Глобулярдык коллоиддер - коллоиддик бөлүкчөлөр формасы боюнча шар түрүндө болот, бирок коллоиддик бөлүкчө төмөнкү молекулалардын продуктысыбы же макромолекуланын бөлүкчөсүбү экендигин айырмалаш керек.

Сызыктуу коллоиддер - коллоиддик бөлүкчөлөр созулган формада болот, төмөнкү молекулалардын коллоиддик бөлүкчөлөрүнүн ортосундагы айырмалуулук бул заттардын эритмелери үчүн да глобулярдык коллоиддер сыяктуу эле мааниге ээ болот.

Көбүү - бул катуу заттардын суюктукту өзүнө сиңирип алып, көлөмүнүн жана массасынын көбөйүшү кубулушу аталат. Көбүүнүн

даражасы макромолекуланын чондугуна жана формасына көз каранды болот. Сызыктуу жана бутакталган макромолекулалардын көбүүсү чексиз абалда болуп, эритмеге өтүшөт, ал эми «сетка» түзүлүшүндөгү макромолекулалардын көбүүсү чектелген абалда болушат.

Золь-эритмелер - суюлтулган коллоиддик эритмелерде бөлүкчөлөрдүн эркин айлануусу жүрөт, ошондуктан коллоиддик бөлүкчөлөр менен макромолекулалардын бөлүкчөлөрүнүн ортосунда чектелбеген абалда өз ара аракеттенүүлөр жүрүп турат. Полимерлердин чектелген концентрацияларынын золь-эритмелеринде өз ара аракеттенүүлөр бөлүкчөнүн чондугуна же сызыктуу түзүлүштөгү макромолекулалар болсо алардын массасына же чынжырдын узундугуна көз каранды болот.

Гель-эритмелер - деп көпкөн гель жана золь-эритмелеринин ортосундагы аралык абалдагы коюлтулган эритмелерди аташат. Бул эритмеде бөлүкчөлөр же макромолекуланын бөлүкчөлөрү аракеттенишип, сызыктуу макромолекулалардын созулган бөлүкчөлөрүн пайда кылат.

Полимеризация - деп каныкпаган төмөнкү молекулалуу заттардын биригип, жогорку молекулалуу кошулмалардын синтезделишин аташат.

Сополимеризация - деп ар түрдүү мономерлердин полимеризация реакциясына катышып полимерлерди пайда кылуу реакциясын аташат.

Поликонденсация - процесс бир же бир нече функционалдык группалары бар төмөнкү молекулалуу кошулмалардын биригип негизги продукты- полимерден башка да аралык заттарды бөлүп чыгарган. Мисалы, H_2O , HCl , C_2H_5OH , NH_3 жана башка заттарды пайда кылуу менен жүргөн реакциялар аталат.

Сополиконденсация реакциясы деп бири-биринен айырмаланган (функционалдык группалары боюнча) мономерлердин поликонденсация реакциясына катышып полимерлерди пайда кылуу реакциясы аталат.

Термопластикалык полимерлер - ысытканда заттын формасынын өзгөрүү жана муздатканда форманын сакталып калу касиети термостойлгичтик деп аталат.

Термоактивдик полимерлер - термостойлгич полимерлерден айырмаланып жогорку температурада жумшарбаган жана эрибеген полимерлер термоактивдүү полимерлер деп аталат.

1. Кириш сөз.....	3
Биринчи бөлүм	
Глава 1. Полимерлердин синтезделиши.....	4
1.1. Полимерлешүү.....	4
1.2. Баскычтуу полимерлешүү реакциясы.....	8
1.3. Чынжырлуу полимерлешүү реакциясы.....	8
1.4. Синтетикалык полимерлер.....	13
1.5. Жогорку молекулалуу кошулмалардын стереохимиясы жөнүндө.....	17
1.6. Сызыктуу жана глобулярдык полимерлер.....	18
1.7. Каучук жана анын серпилгичтик касиеттери.....	20
1.8. Стереорегулярдык полимерлер.....	21
Глава 2. Жогорку молекулалуу кошулмалардын кээ бир өкүлдөрүнүн синтезделишинин жолдору.....	24
2.1. Паральдегид.....	24
2.2. Полистиролдун алынышы.....	25
2.3. Инициатор бензоил перекисинин катышуусундагы эритмедеги стиролдун полимеризация реакциясы.....	26
2.4. Блоктук полимеризация методу менен полистиролду синтездөө.....	27
2.5. Полистирол.....	27
2.6. Полиметилметакрилат.....	29
2.7. Инициатор персульфат аммонийдин катышуусунда метилметакрилаттын эмульсиялык полимеризация реакциясы.....	30
2.8. Метилметакрилаттын полимеризацияланышы.....	31
2.9. Стиролдун полимеризацияланышы.....	32
2.10. Инициатор персульфат аммонийдин катышуусунда эмульсиялык полимеризация методу менен полиметилметакрилат полимеринин синтезделиши.....	33
2.11. Инициатор бензол перекисинин жана эмульгатор – буфердик заттардын катышуусунда суспензиялык полимеризация методу боюнча полиметилметакрилатты синтездөө.....	34
2.12. Стиролдун метилметакрилат менен болгон сополимери.....	36
2.13. Полиметилметакрилаттан метилметакрилаты алуу. (Деполимеризация реакциясы).....	37
Глава 3. Белоктор.....	38
3.1. 1-жумуш. Белок эритмелерин даярдоо.....	40
3.2. 2-жумуш. Белокторду чөктүрүүчү реакциялар.....	42

3.3. 3-жумуш. Белокторго түстүү реакциялар.....	48
Глава 4. Табигый жогорку молекулалуу кошулмалар.....	52
4.1. Табигый полимерлердин жаратылышта таза түрүндө кездешкен түрлөрү.....	52
4.2. Полисахариддер.....	54
4.3. Крахмал.....	57
4.4. Гликоген же жаныбар крахмалы ($C_6H_{10}O_5$).....	59
Глава 5. Поликонденсация реакциясы.....	61
5.1. Фенолду формальдегид менен конденсациялап фенол-формальдегид чайырын синтездөө.....	61
5.2. Феноло-формальдегид чайырын фенолдон жана уротропинден синтездөө.....	63
5.3. Мочевинанын формальдегид менен конденсацияланып чайырдын синтезделиши.....	64
5.4. Анилинди формальдегид менен конденсациялоо.....	66
5.5. Глифтал чайырын синтездөө.....	67
5.6. Адипин кислотасынын этиленгликоль менен поликонденсация реакциясы.....	69
5.7. Фтал ангидридинин глицерин менен поликонденсация реакциясы.....	69
5.8. Метилметакрилаттын алынышы (полиметилметакрилаттын диполимеризация реакциясы).....	70
5.9. Стиролду алуу (стиролду полистиролду деполимеризация жолу аркылуу синтездөө).....	70
Глава 6. Жаратылыш полимерлери крахмал жана клетчатка.....	71
6.1. Крахмалдын реакциялары.....	71
6.2. Декстриндин пайда болушу жана анын реакциялары.....	73
6.3. Крахмалын кислотанын таасиринде ажыралышы.....	74
6.4. Шилекейдин таасиринде крахмалдын гидролиздениши.....	75
6.5. Клетчатканын щелочь менен аракеттениши.....	76
6.6. Клетчатканын жез аммиактык реактивинде эриши.....	77
6.7. Клетчатканын амилоидке айланышы.....	78
6.8. Клетчатканын кислотада эрүүсү жана гидролизи.....	79
6.9. Клетчатканын азот кычкыл эфирлеринин (нитраттарынын) алынышы.....	80
6.10. Клетчатканын үч ацетатын (ацетатцеллюлозаларын) алынышы.....	82
Глава 7. Жогорку молекулалуу кошулмаларды идентификациялоодо ИК-спектроскопия методунун колдонушу.....	84
7.1. Термелүү спектроскопиясы (ИК-спектроскопия).....	85
Глава 8. Жыпар жыттуу кошулмалардын ИК-спектрлери.....	88
8.1. Кычкылтек кармаган органикалык кошулмалар.....	88

8.2. Карбонильдик кошулмалар.....	89
8.3. Азот кармаган органикалык кошулмалар.....	89
8.4. Кислотанын амиддери.....	90
8.5. Нитрокошулмалар.....	90
8.6. Башка атомдорду кармаган органикалык кошулмалар. Галогендик кошулмалар.....	91
8.7. Күкүрт кармаган кошулмалар.....	91
Глава 9. Кээ бир жогорку молекулалуу кошулмалар үчүн эриткичтердин түрлөрү.....	92
Глава 10. Химиялык байланыштардын типтери жана алардын органикалык заттардын молекуласындагы атомдордун бири бирине тийгизген таасири.....	95
10.1. Байланыштардын поляризацияланышы жана индукциялык эффект.....	96
10.2. Эркин электрондук жуптар. Донордук-акцептордук байланыштар.....	99
10.3. Тутумдаштык эффект.....	101
10.4. Мезомердик эффект.....	102
Глава 11. Полимерлер боюнча тесттик эсептер.....	107
 Экинчи бөлүм	
Глава 1. Стереохимиянын негиздери.....	112
1.1. Иондук кристаллдык торчолор.....	112
1.2. Стереохимиянын негизинин түзүлүшү.....	114
1.3. Оптикалык суперпозиция.....	119
1.4. Канн- Ингольд- Прелогдун системасы (улуулук эрежеси).....	120
Глава 2. Динамикалык стереохимиянын негиздери.....	121
2.1. Рацемизация.....	122
2.2. Вальден айлануусу.....	123
Глава 3. Ассиметриялык синтез.....	126
3.1. Өзүнчө ассиметриялык синтездердин жүргүзүлүшү.....	126
3.2. Абсолюттук ассиметриялык синтез.....	127
Глава 4. Оптикалык активдүүлүк жана химиялык түзүлүштөр.....	129
4.1. Шакекчеленген кошулмалардын стереохимиясы.....	130
Глава 5. Молекулалык ассиметрия.....	136
5.1. Спирандардын стереоизомериясы.....	137
Глава 6. Азот жана башка элементтердин стереохимиясы.....	138
6.1. Мейкиндик конфигурациянын аныкталышы.....	142
Глава 7. Каныккан көмүртек атомундагы мейкиндиктеги орун алмашуу реакциялардын багытталышы.....	145
Глава 8. Кош байланышка кошулуунун мейкиндиктеги	

багытталышы.....	148
Глава 9. Жогорку молекулалуу кошулмалардын стереохимиясы	
жөнүндө.....	150
9.1. Сзызктуу жана глобулярдуу полимерлер.....	151
9.2. Каучук жана анын серпилгичтик касиети.....	152
9.3. Стереорегулярдуу полимерлер.....	154
9.4. Рацематтарды ажыратуунун методдору.....	156
9.5. Диастереомерлер аркылуу ажыратуу (Луи Пастердин үчүнчү жолу).....	158
9.6. Рацемикалык кислоталардын ажыралышы.....	159
9.7. Рацемикалык аминдердин ажыралышы.....	160
9.8. Рацемикалык аминокислоталардын ажыралышы.....	160
9.10. Рацемикалык спирттердин ажыралышы.....	161
9.11. Карбонилдик кошулмалардын ажыралышы.....	162
9.12. Адсорбциялык ажыроо.....	164
9.13. Биохимиялык процесстердеги мейкиндик факторлору..	165
9.14. Белоктук заттардын мейкиндиктеги түзүлүшү.....	169
Адабияттар.....	173
Терминология.....	174

Жапаров Т.Ж., Жапаров Ө.Т.

**Полимерлердин
лабораторияда синтезделиши
жана стереохимиянын
негиздери**

Жогорку окуу жайларынын
студенттери үчүн окуу китеби

Корректору: Эргешова Т.

Тех. редактору: Жапаров Ө.Т.

Компьютердик калыпка салган: Жапаров Ө.Т.

Басууга берилди: 16.11.2014

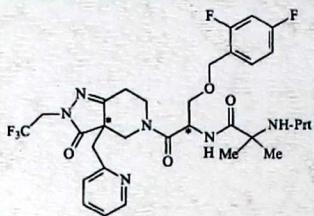
Формат 60x84 1/16

Буйрутма №13

Көлөмү: 12 б.т.

Нускасы: 500 даана

*ОшМУ «Билим» редакциялык-басма бөлүмү
Ош шаары, Ленин көчөсү 331 каб. 135., тел.: 7.20.61*



(J),

