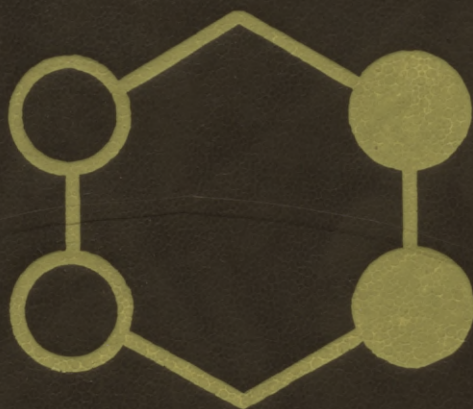
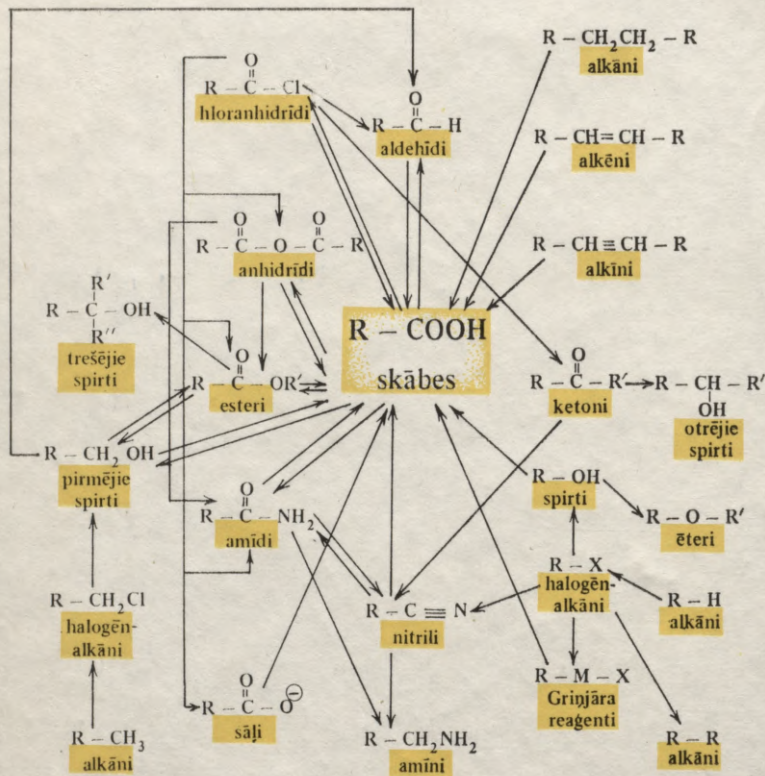


L. Meirovics

ORGANISKĀ
KĪMIJA



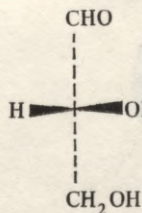
Karbonskābju ģenētiskā saikne ar ogļūdeņražiem un dažiem ogļūdeņražu funkcionāliem atvasinājumiem



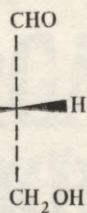
D, L nomenklatūra

R, S nomenklatūra

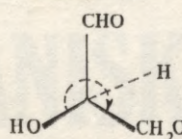
D



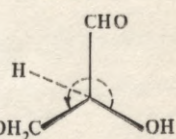
L



R

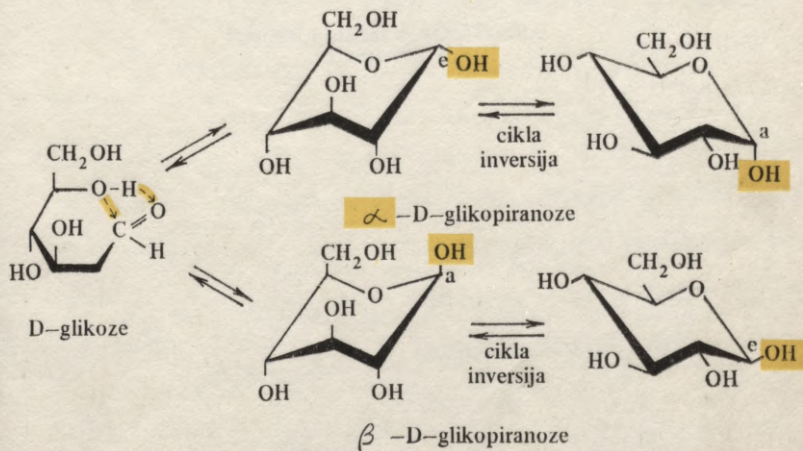


S

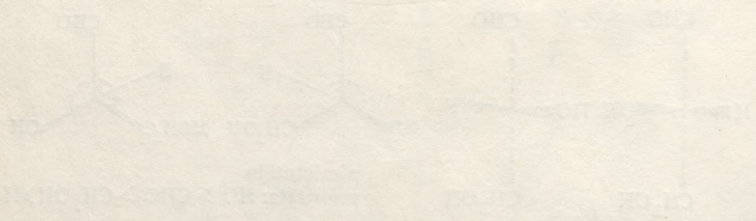


aizvietotāju prioritāte: HO > CHO > CH₂OH > H

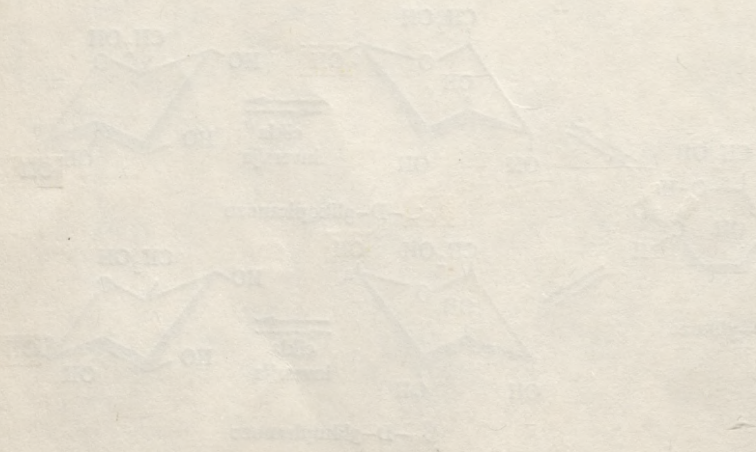
Monosaharīdu virknes – cikla tautomērija



Diels-Alder reactions



Monosubstituted cyclohexane



92-4
L 302

Obligātais eksemplārs

L
549

I. Meirovics

ORGANISKĀ KĪMIJA

MĀCĪBU LIDZEKLIS AUGSTSKOLU
STUDENTIEM



RĪGA «ZVAIGZNE» 1992

4-4622-01-2 7461

- 1.
- 2.
- 3.
- 4.
- 5.
- 6.
- 7.
- 8.
- 9.
- 10.
- 11.
- 12.
- 13.
- 14.
- 15.
- 16.

24.2
Me 280

I. Meirovics

LATVIJAS VALSTS
BIBLIOTEKA

~~12-33-283~~ 0306114919

ORGANISKA KĪMIJA

Recenzenti: dr. h. ķīm. prof. J. Drēgeris un LZA akadēmiķis prof. R. Valters

Redaktore A. Smite

MACIBU LĪBĒKĻIS AUGSTSKOLA
STUDENTIEM

ISBN 5-405-00364-6

RĪGA "ZVAIGZNE" 1992

© I. Meirovics, 1992

I. IEVADS

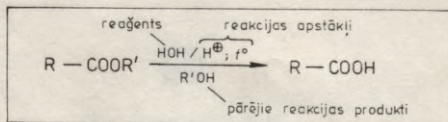
Ievads	1.
Ogļūdeņraži	2.
Halogēnogļūdeņraži	3.
Ogļūdeņražu hidroksilatvasinājumi	4.
Ēteri	5.
Ogļūdeņražu sēra atvasinājumi	6.
Ogļūdeņražu slāpekļa atvasinājumi	7.
Krāsvielas	8.
Elementorganiskie savienojumi	9.
Aldehīdi un ketoni	10.
Ogļhidrāti	11.
Karbonskābes	12.
Karbonskābju funkcionālie atvasinājumi	13.
Aizvietotās karbonskābes	14.
Heterocikliskie savienojumi	15.
Lielmolekulārie savienojumi	16.

J. Libijs — mūsu ogļūdeņražu un ogļūdeņražu noteikšana organiskajās savienojumos. Tika noteikta, ka organiskās vielas sastāv tikai no daļiem elementāriem, galvenokārt no ogļūdeņraža, slāpekļa, sēra, hlorīda un fosfora. Pēdējais ir izņemams, jo tas ir savienojams ar ūdeni un veido sāļus. Z. Čiččevs — mūsu ogļūdeņražu noteikšana organiskajās savienojumos. Tika noteikta, ka organiskās vielas sastāv tikai no daļiem elementāriem, galvenokārt no ogļūdeņraža, slāpekļa, sēra, hlorīda un fosfora. Pēdējais ir izņemams, jo tas ir savienojams ar ūdeni un veido sāļus. Z. Čiččevs — mūsu ogļūdeņražu noteikšana organiskajās savienojumos. Tika noteikta, ka organiskās vielas sastāv tikai no daļiem elementāriem, galvenokārt no ogļūdeņraža, slāpekļa, sēra, hlorīda un fosfora. Pēdējais ir izņemams, jo tas ir savienojams ar ūdeni un veido sāļus.

SAISINĀJUMI UN APZĪMĒJUMI

A	— pievienošanas reakcijas	OH [⊖]	— hidroksidjons
Ar	— arilgrupa	o	— aizvietotājs <i>orto</i> vietā
:BH(:S, :Y)	— nukleofilie reaģenti	p	— aizvietotājs <i>para</i> vietā
±C	— konjugācijas efekts	p	— spiediens (atm., Pa vai MPa)
δ ⁺ , δ [⊖]	— daļlādiņi	R	— alkilgrupa
E	— atšķelšanas (eliminēšanas) reakcijas	R(Ar)	— alkilgrupa vai arilgrupa
EA	— elektrontieksme	R·	— radikālis
E [⊕]	— elektrofilie reaģenti	R [⊕]	— karbkatjons
eV	— elektronvolti	:R [⊖]	— karbanjons
e	— elektrons	R· [⊕]	— katjonradikālis
[H]	— reducēšana	:R· [⊖]	— anjonradikālis
H ₂ /kat.	— hidrogenēšana	S _E	— elektrofilās aizvietošanas reakcijas
H [⊕]	— protons	S _N	— nukleofilās aizvietošanas reakcijas
hν	— ultravioletais starojums	S _R	— aizvietošanas reakcijas pēc brīvo radikāļu mehānisma
±I	— indukcijas efekts	sad.	— sadalās
IP	— jonizācijas potenciāls	t°	— temperatūra
konc.	— koncentrēts	X	— halogēns (ja nav speciāls atšifrējums)
kat.	— katalizators		
J	— dzouls		
kJ/mol	— kilodjouls uz molu		
LMS	— lielmolekulārs savienojums	A → B	— donorakceptorsaite
M	— metāls	A → B	— elektronu nobide σ saitē
m	— aizvietotājs <i>meta</i> vietā	A → B	— elektronu nobide π saitē
μ	— dipolmoments (debajos D)	→	— reakcijas virziens
nm	— nanometrs	⇌	— reakcijas līdzsvars
[O]	— oksidēšana	●	— reakciju piemēri
		▶	— nomenklatūras piemēri

Reakcijas pieraksts:



1. IEVADS

Dabā esošos un sintezētos organiskos savienojumus aplūko ķīmijas nozare — organiskā ķīmija, kas nodarbojas ne tikai ar zināmu, bet arī jaunu savienojumu iegūšanu un izdalīšanu, pēti vielu uzbūvi, struktūru un īpašības. Sistematizējot par savienojumiem uzkrāto faktu materiālu, iespējams atklāt vielu uzbūves, struktūras un īpašību kopsakarības.

Oglekļa atoma spēja veidot virknes un saistīties ciklos nosaka organisko savienojumu ļoti lielo daudzveidību. Pašlaik zināmo savienojumu skaits sasniedzis apmēram 7 000 000. Katru gadu no jauna tiek sintezēts apmēram 250 000 jaunu organisko savienojumu. Tā kā visi organiskie savienojumi ir oglekli saturošas vielas, tad vienkāršoti ar zināmiem izņēmumiem (oglekļa oksīds, oglekļa dioksīds, karbonāti, karbīdi u. c. — apskata neorganiskajā ķīmijā) organisko ķīmiju var uzskatīt par oglekļa savienojumu ķīmiju, kā to jau 1851. gadā ieteica vācu ķīmiķis organīķis A. Kekulē. Vielu sastāvs bija kritērijs iedalījumam neorganiskajās un organiskajās vielās.

Tomēr šādā iedalījumā (uzskatot organiskos savienojumus par oglekļa savienojumiem) netika ņemti vērā savienojuma sastāvā ietilpstošie pārējie elementi. Gandrīz visi organiskie savienojumi satur arī ūdeņradi. Ja oglekļa un ūdeņraža savienojumos — ogļūdeņražos aizvieto vienu vai vairākus ūdeņraža atomus ar citiem atomiem (grupām), iegūst jaunus organiskos savienojumus. Līdz ar to organiskos savienojumus var uzskatīt par ogļūdeņražu atvasinājumiem un organisko ķīmiju saukt par ogļūdeņražu un to atvasinājumu ķīmiju (K. Sorlemmers, 1889).

Ar organiskajām vielām cilvēce sastapās jau civilizācijas attīstības pirmsākumos. Tās bija vielas, ko ieguva no augu un dzīvnieku valsts produktiem. 18. gadsimtā ķīmiķi sāka noteikt organisko vielu elementārsastāvu. Ž. Dimā izstrādāja metodi slāpekļa kvantitatīvai noteikšanai, bet J. Libigs — metodi oglekļa un ūdeņraža noteikšanai organiskajos savienojumos. Tika noskaidrots, ka organiskās vielas sastāv tikai no dažiem elementiem, galvenokārt no oglekļa, ūdeņraža, skābekļa, slāpekļa, sēra un fosfora. Pēdējie četri elementi visās organiskajās vielās nav sastopami.

Var uzskatīt, ka organiskā ķīmija kā patstāvīga zinātnes nozare pastāv kopš 1807. gada, kad zviedru ķīmiķis J. Bercēliuss izdalīja vispārīgās ķīmijas kursā nodaļu «Ievads organiskajā ķīmijā». J. Bercēliuss domāja, ka organiskās vielas rodas tā «dzīvības spēka» ietekmē, kas piemīt tikai

dzīvīem organismiem, t. i., organiskās vielas var izpētīt, bet nevar sintezēt. Zviedru zinātnieks pirmais ieviesa jēdzienu «organiskās vielas» un ieteica nosaukt mācību par augu un dzīvnieku valsts vielām par organisko ķīmiju.

Ķīmijai attīstoties, pakāpeniski izzuda priekšstats par «dzīvības spēku». Jau 1828. gadā vācu zinātnieks *F. Vēlers* no amonija cianāta sintezēja urīnvielu, kas līdz tam tika izdalīta tikai no dzīvnieku urīna. Divdesmit gadus vēlāk vācu ķīmiķis *H. Kolbe* un angļu zinātnieks *E. Frenklends* sintezēja etiķskābi. 1854. gadā franču ķīmiķis *M. Bertlo* sintēzes ceļā ieguva taukus un dažus gadus vēlāk metānu, skudrskābi un acetilēnu. Sie un daudzi citi atklājumi parādīja, ka organiskās vielas var iegūt sintētiski.

Organisko vielu reakcijām ir ļoti liela nozīme augu un dzīvnieku valstī. Savukārt organiskie savienojumi — olbaltumvielas, oghidrāti (cukuri), tauki, vitamīni, hormoni, nukleīnskābes — nosaka visu dzīvības procesu norisi, un bez šīm vielām dzīvība nevarētu pastāvēt.

Mūsu tautas saimniecībā nepieciešams augstas kvalitātes sintētiskais kaučuks, maksīgās šķiedras, medikamenti, vitamīni, mazgāšanas līdzekļi, krāsvielas u. c. To ražošana pamatojas uz organisko sintēzi. Par izejvielām izmanto dabasgāzi, naftas gāzes, ogļu un naftas pārstrādes blakusproduktus, koksnī.

Organiskā ķīmija citu nozaru vidū Latvijas zinātnē un ražošanā ieņem redzamu vietu. Latvijas Zinātņu Akadēmijas vairākos ķīmijas institūtos zinātnieki risina problēmas, kas saistītas ar organiskās ķīmijas visdažākajām sfērām. Organiskās sintēzes institūtā galvenā uzmanība pievērsta jaunu medicīnisku preparātu un lauksaimniecības ķimizācijas līdzekļu sintēzei un izpētei.

Mikrobioloģijas institūtā viens no darba virzieniem ir aminoskābju biosintēze, bet Neorganiskās ķīmijas institūtā — jaunu analitisko reagentu sintēze. Izmantojot organiskās ķīmijas metodes, Koksnes ķīmijas institūtā pēta koksnes un tās komponentu ķīmismu, lai izstrādātu racionālus koksnes izmantošanas papēmienu. Ar organisko ķīmiju cieši saistīta zinātnes un ražošanas apvienība «Biolar» un ķīmiski farmaceitiskā ražošanas apvienība «Latvbiofarm». «Biolar» ražojumu nomenklatūrā ir vairāk nekā 1000 dažādu savienojumu. No bioķīmiskiem reagentiem ražo, piemēram, fermentus, aminoskābes, nukleīnskābju komponentus u. c. «Latvbiofarm» specializējusies sirds un asinsvadu preparātu, psihofarmakoloģisko, pretvēža un antibakteriālo preparātu ražošanā.

Plaši pētījumi organiskajā ķīmijā noris Rīgas Tehniskajā universitātē un Latvijas Universitātes Ķīmijas fakultātē.

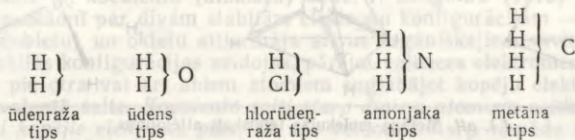
1.1. ORGANISKO SAVIENOJUMU UZBŪVES TEORIJA

Uzbūves teorija ir mācība par atomu savstarpējo saistību, savstarpējo ietekmi un molekulas ķīmisko dabu — reaģētspēju.

Daudzi izcili 19. gs. zinātnieki ir veltījuši ne mazums pūļu, lai radītu organisko savienojumu uzbūves teoriju. Vēsturiski pirmā bija r a d i k ā l u

teorija (J. Libigs, F. Vēlers, J. Bercēliuss). Šīs teorijas pamatā bija uzskats, ka savienojumi sastāv no atomu grupām — radikāļiem, kuri ir tikpat nemainīgi kā atomi.

Tipu teorijā (Z. Dimā, S. Zerārs, O. Lorāns) organiskie savienojumi tika klasificēti pēc noteiktiem tipiem:



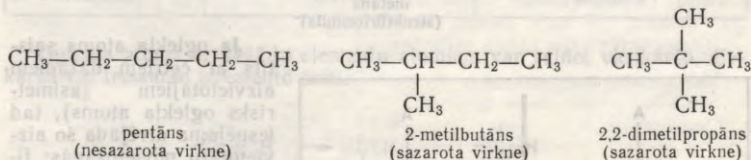
Aizvietojot šādu tipu savienojumos ūdeņraža atomus ar radikāļiem, varēja iegūt jaunus organiskos savienojumus. Tipu teorija veicināja organisko savienojumu klasifikāciju, jaunu savienojumu atklāšanu. Šī teorija noliedza iespēju izziņāt atomu sakārtojumu molekulā.

Vācu ķīmiķis A. Kekulē (1858) pirmais pierādīja, ka oglekļa atomi ir četrvērtīgi (četrvalentīgi) un ka tie, savienojoties savā starpā, veido virknes. Angļu ķīmiķis A. Kūpers pirmais ieviesa grafiskās formulas, kurās attēlota atomu savstarpēja saistība.

Organisko savienojumu uzbūves teorijas tēzes formulēja A. Butļerovs (1861). Savā teorijā viņš pamatojās uz atzinumu, ka ogleklis ir četrvērtīgs. A. Butļerova uzbūves teorijas pamattēzes ir šādas.

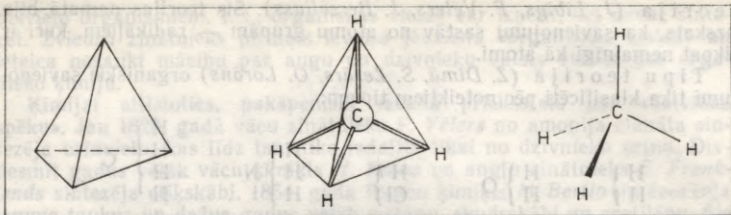
1. *Vielu molekulās atomi ir saistīti noteiktā secībā, kuru sauc par ķīmisko struktūru.*
2. *Vielu ķīmiskās īpašības ir atkarīgas no molekulas sastāva un ķīmiskās struktūras. Ja vielām ar vienādu molekulas sastāvu un molekulasu atbilst vairākas struktūrformulas, tad šādu savienojumus sauc par izomēriem, bet pašu parādību — par izomēriju.*

Nesazarotas un sazarotas oglekļa atomu virknes veido struktūrizomērus. Tā, piemēram, molekulai C_5H_{12} iespējams dažāds oglekļa atomu sakārtojums:



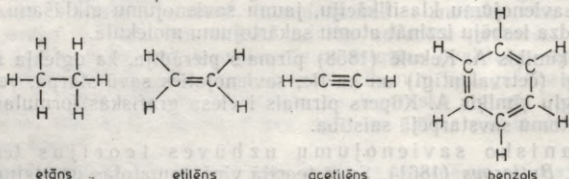
3. *Pētīt vielu īpašības un konkrēto reakciju pārvērtību produktus, var noteikt molekulu uzbūvi. Savukārt pēc molekulu uzbūves var paredzēt vielu īpašības.*
4. *Molekulu veidojošie atomi un atomu grupas, savstarpēji ietekmējot cits citu, nosaka vielas ķīmiskās īpašības.*

Saskaņā ar uzbūves teoriju atomu savienošanās secību molekulās attēloja ar svītrīnām starp atomu simboliem. Etilēna tipa savienojumus sāka

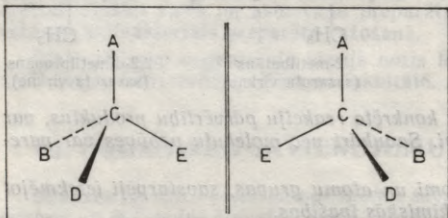
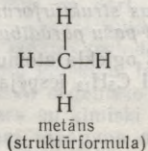


1.1. att. Metāna molekulas telpiskais attēlojums.

rakstīt ar dubultsaiti, acetilēnus — ar trīskāršo saiti, bet benzola tipa savienojumus ar sešlocekļa ciklu un trim dubultsaitēm (A. Kekulē, 1865):



Hipotēzi par oglekļa atoma ķīmisko saišu telpisko izvietojumu izvirzīja franču ķīmiķis Z. Lebels un holandietis J. van't Hofjs (1874). Pēc šīs hipotēzes četras saites, ar kurām oglekļa atoms saistīts ar citiem atomiem, vērstas no tetraedra centra, kur atrodas oglekļa atoms, uz tā virsotnēm (sk. 1.1. att.).



1.2. att. Spoguļizomēri (C — asimetriskais (hirālais) oglekļa atoms).

Ja oglekļa atoms saistīts ar četriem dažādiem aizvietotājiem (asimetriskais oglekļa atoms), tad iespējama divējāda šo aizvietotāju novietošana: figūra kā priekšmets un tā spoguļattēls (spoguļizomēri — enantiomēri) (sk. 1.2. att.).

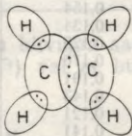
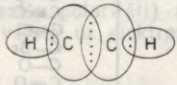
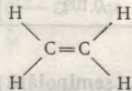
So izomērijas veidu sauc par optisko izomēriju vai spoguļizomēriju (hiralitāti).

1.1.1. ĶĪMISKĀ SAITE

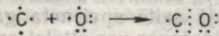
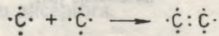
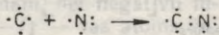
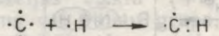
Pamatojoties uz N. Bora atomu uzbūves teoriju, vācu zinātnieks V. Kossels (1915) un amerikāņu zinātnieks G. Lūiss (1916) ieviesa jēdzienu *jonu saite* un *kovalentā* (atomārā) *saite*. I. Lengmīrs (1919) Kosela un Lūisa nostādni par divām stabilām elektronu konfigurācijām — elektronu pāri (dubletu) un oktetu attiecināja arī uz organiskajiem savienojumiem. Šīs stabilās konfigurācijas veidojas, pārejot valences elektroniem no viena atoma pie otra vai arī abiem atomiem saglabājot kopēju elektronu pāri.

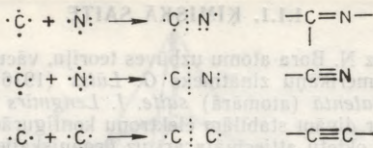
Kovalentā saite. *Kovalento saiti starp diviem atomiem veido viens vai vairāki kopējie elektronu pāri.* Tā var veidoties starp vienādu un dažādu elementu atomiem. Elektronu pāru skaits nosaka saites kārtu. Kovalentā saite ir stabilāka nekā jonu saite un raksturīga nemetāliskiem elementiem.

Saites elektronu pārus apzīmē ar punktiem starp elementu simboliem. Vienkāršo saiti apzīmē ar vienu punktu pāri, divkāršo saiti (dubultsaiti) — ar diviem un trīskāršo saiti — ar trim punktu pāriem. Oglekļa atomam ārējā orbitālē ir astoņi elektroni (oktets), ūdeņraža atomam — divi elektroni (dublets).

Elektronformulas		
Struktūrformulas		H—C≡C—H
Nosaukums	etilēns	acetilēns

Oglekļa atoms ar dažādu elementu atomiem var veidot vienkāršo, divkāršo vai trīskāršo kovalento saiti:





Kovalento saiti raksturo tās garums (attālums starp atomu kodoliem, nm vai Å) un enerģija, kas izdalās, veidojoties saitei (to parasti izsaka kJ/mol vai kcal/mol (sk. 1.1. tab.)).

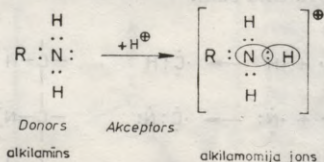
1.1. tabula

Kovalento saišu garums un enerģija

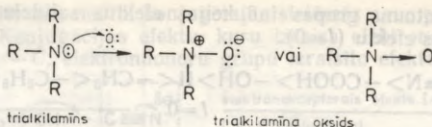
Saite	Saites garums, nm	Saites enerģija, kJ/mol (± 3 kJ/mol)
C—H	0,109	414
C—C	0,154	344
C=C	0,134	615
C≡C	0,120	812
C—Cl	0,176	328
C—Br	0,191	277
C—O	0,143	350
C=O	0,121	725
N—N	0,141	159
N=N	0,124	419
N≡N	0,109	941

Koordinatīvā (donorakceptorā, semipolārā) saite. *Koordinatīvā saite ir tāda kovalentā saite, kur saistošo elektronu pāri dod viens atoms (molekula).* Daļiņu (atomu, molekulu, jonu), kura dod divus elektronus, sauc par *donoru*, bet otru daļiņu, kurai ir brīva orbitāle, — par *akceptoru*.

Donorakceptorās saites veidošanās:



Koordinatīvās saites paveids ir *semipolārā saite*: neitrālas daļiņas, veidojot saiti, iegūst lādiņus (šajā saitē apvienota gan kovalentā, gan jonu saite). Semipolārās saites veidošanos var attēlot arī ar bultiņu:



1.

Kovalento saišu polaritāte un dipolmomenti. Ja ķīmisko saiti veido divi dažādi elementi, kuriem ir dažādas elektronegativitātes (atoma tiekšme pievilkt elektronus), rodas polārā kovalentā saite.

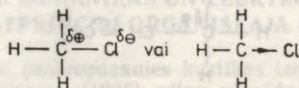
Jo lielāka ir elementu elektronegativitāšu starpība, jo lielāka ir elektronu nobīde, t. i., izteiktāka saites polaritāte. Elementu elektrontieksmes raksturošanai L. Polings (1932) izveidojis elektronegativitāšu skalu (sk. 1.2. tab.).

1.2. tabula

Dažu atomu elektronegativitātes

H	2,1		B	2,0	[C 2,5]	N	3,0	O	3,5	F	4,0
Li	1,0	—								Cl	3,0
Na	0,9	Mg 1,2	Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Br 2,8				
K	0,8	Ca 1,0	—	—	—	—	—				

Nevienmērīgo elektronu blīvuma sadalījumu (saišu polaritāti) attēlo ar daļlādīņiem (δ^{\oplus} un δ^{\ominus}) vai ar bultiņi, kas vērsta uz elektronegativākā atoma pusi.



Elektronu blīvuma sadalījumu molekulā vai ķīmiskajā saitē raksturo ar *dipolmomentu* μ , kura mērvienība ir debajs* (D). Nepolāru molekulu dipolmoments $\mu=0$ (sk. 1.3. tab.).

Elektronegativākā atoma izraisīto elektronu blīvuma nobīdi visās kovalentās saitēs sauc par indukcijas efektu ($\pm I$).

Pozitīvu indukcijas efektu ($+I$) saitē izraisa atoms vai atomu grupa, kuras elektronegativitāte ir mazāka nekā oglekļa atomam, bet negatīvu indukcijas efektu ($-I$) — tas atoms vai grupa, kuras elektrontieksme lielāka, t. i., tā ir elektronu akceptors.

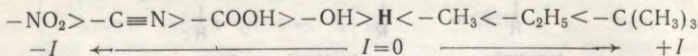
1.3. tabula

Kovalento saišu dipolmomenti

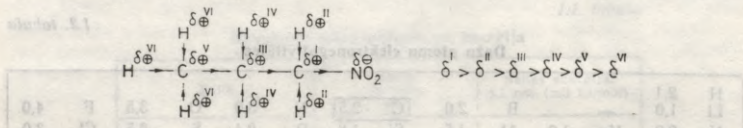
Saite	Dipolmoments, D
C—C	0
C—Cl	2,05
C—Br	2,04
C—O	0,7
C=O	2,4

* SI sistēmā dipolmomenta mērvienība ir kulonmetrs (C·m). 1 D = $0,34 \cdot 10^{-29}$ C·m. Ķīmijā turpina lietot arī vienību debajs, jo tad dipolmomenta vērtības ir nelieli, viegli iegaumējami skaitļi.

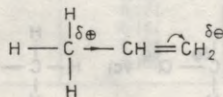
Atoma vai atomu grupas indukcijas efektus salīdzina ar ūdeņraža atoma indukcijas efektu ($I=0$).



Indukcijas efekts oglekļa atomu virknē, attālinoties no elektronegatīvā atoma vai grupas, pakāpeniski pavājinās. Piemēram, ievadot oglekļa ūdeņraža molekulā NO_2 grupu, kurai piemīt spēcīgas elektronakceptoras īpašības (negatīvs indukcijas efekts), saitē ogleklis — nitrogrupā elektronu blīvums nobīdīts nitrogrupas virzienā. Parādās daļlādiņi un elektronu nobīdes izplatās arī uz blakus esošām saitēm un atomiem.

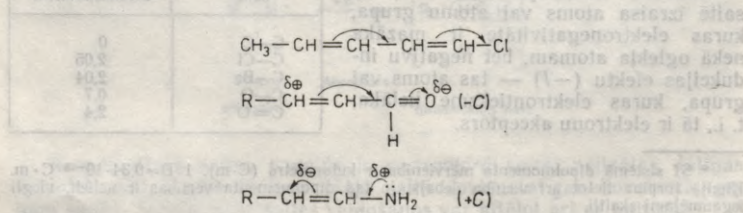


Elektronu nobīde savienojumos ar dubultsaitēm ir izteiktāka: dubultsaites π elektroni ir kustīgāki, un tāpēc saišu polarizējamība lielāka. Oglekļa ūdeņražiem, kuros ir dubultsaites, π elektronu nobīdi saitē parāda ar izliektu bultiņu:

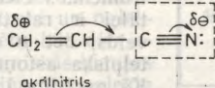


Konjugētās sistēmās starp dubultsaitēm ir viena vienkāršā saite: $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$. π saišu elektroni sadalīti (*delokalizēti*) pa visām sistēmas saitēm un atomiem.

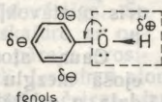
Elektronu blīvuma nobīde (elektronu pāreja blakussaitē) īpaši viegli notiek elektronodonoru un elektronakceptoru ietekmē, jo konjugēta sistēma viegli polarizējas:



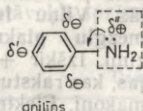
Elektronu blīvumā nobīdi konjugētajās sistēmās sauc par *konjugācijas efektu* ($\pm C$). Konjugācijas efektu, kuru izraisa elektronakceptoras grupas, apzīmē ar $-C$, elektronodonoru grupu izraisīto efektu ar $+C$.



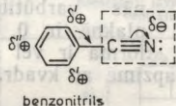
elektronakceptorais efekts ($-C$)
($\pi-\pi$ konjugācija)



elektronodonorais efekts ($+C$)
($p-\pi$ konjugācija)



elektronodonorais efekts ($+C$)
($p-\pi$ konjugācija)



elektronakceptorais efekts ($-C$)
($\pi-\pi$ konjugācija)

1.1.2. KVANTU MEHĀNIKAS UN ELEKTRONU TEORIJAS PAMATPRINCIPI ORGANISKAJĀ ĶĪMIJĀ

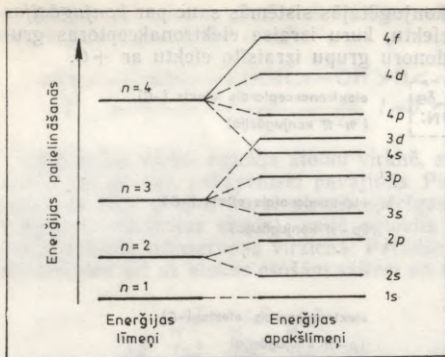
Kvantu mehānikas (mikropasaules kustības teorijas) pamatā ir austriešu fiziķa E. Sredingera (1926) viļņu vienādojums, kas saista elektrona viļņu dabu ar telpas koordinātām un enerģiju:

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{d^2\Psi}{dy^2} + \frac{d^2\Psi}{dz^2} + \frac{8\pi^2m}{h^2}(E-U)\Psi = 0$$

kur E — elektrona kopējā enerģija;
 U — elektrona potenciālā enerģija;
 h — Planka konstante;
 m — elektrona masa;
 Ψ — elektrona viļņu funkcija (tā ir funkcija no telpas koordinātām);
 x, y, z — koordinātas.

Sredingera vienādojums nosaka sakarību starp elektrona kopējo enerģiju un viļņa funkciju. Katram enerģijas stāvoklim ($E_1, E_2 \dots E_n$) atbilst sava orbitāle — telpas daļa, kurā elektronu atrašanās varbūtība ir 90...95% un ko raksturo $\Psi_1, \Psi_2 \dots \Psi_n$ izteiksmes. Tātad šie stāvokļi atšķiras cits no cita ar enerģiju un orbitāļu telpisko veidojumu.

Orbitāli raksturo noteikts enerģijas līmenis (n) un apakšlīmenis (s, p, d, f). Pirmajā līmenī ir viens apakšlīmenis — s , otrajā divi — s un p , trešajā trīs — s, p, d un ceturtnajā četri — s, p, d un f apakšlīmeņi



1.3. att. Atomu elektronu enerģijas līmeņu un apakšlīmeņu iedalījums.

(sk. 1.3. att.). Elektronus, kas ietilpst apakšlīmeņos, sauc par *s*, *p*, *d* un *f* elektroniem. *s* elektronu orbitālei ir raksturīgs lodes veids, bet *p* orbitālei — telpiska astoņnieka veids. Kā parādīts 1.4. attēlā, ir trīs *p* stāvokļi — p_x , p_y , p_z .

Caur atoma kodolu ejošā mezglu plakne sadala *p* orbitāli divās daļās. Viļņu funkcija pie mezglu plaknes ir nulle. Izšķir + un - daļas, kas raksturo elektronu mākonī. Elektronu atrašanās varbūtība mezglu plaknē ir 0. *d* orbitālei forma ir vēl sarežģītāka.

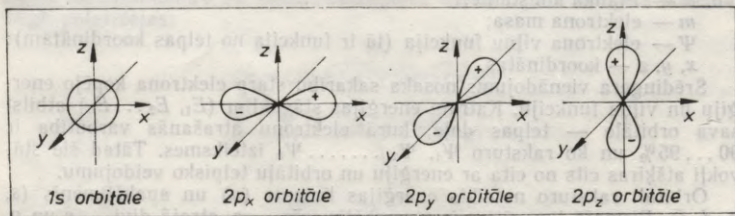
Elektronu sadalījuma shēmās orbitāles apzīmē ar kvadrātiņiem, bet elektronus — ar bultiņām:



Elektronus, kuriem ir pretēji spini un kuri atrodas vienā enerģijas līmenī, sauc par sapārotiem elektroniem un apzīmē ar pretējos virzienos vērstām bultiņām. Nesapārotu elektronu apzīmē ar vienu bultiņu (sk. 1.5. att.).

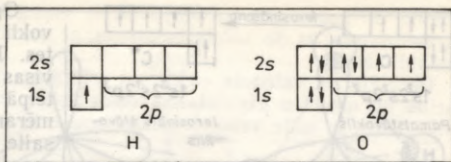
Elektronu konfigurācijas formulas attēlo elektronu izvietojumu līmeņos, apakšlīmeņos un elektronu skaitu, kā parādīts 1.4. tabulā.

enerģijas līmenis
 $1s^2$ — elektronu skaits
 enerģijas apakšlīmenis



1.4. att. *s* un *p* elektronu orbitāles.

No oglekļa atoma elektronu konfigurācijas izriet, ka atomam neierosinātā stāvoklī ir divi nesaņēti elektroni un ogleklim vajadzētu būt divvērtīgam. Organiskās ķīmijas prakse liecina, ka oglekļa atoms ir četrvērtīgs. Šo pretrunu izskaidro ar oglekļa atoma pāreju ierosinātā stāvoklī. Ierosinot atomu, viens no 2s elektroniem pāriet uz brīvo 2p līmeni, un rodas četras aizpildītas, bet dažādas orbitāles. Oglekļa atomu ierosinātā stāvoklī apzīmē ar C* (sk. 1.6. att.).

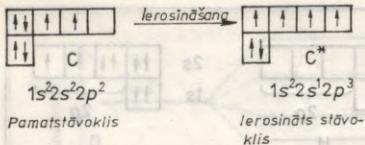


1.5. att. Elektronu sadalījums atomos.

1.4. tabula

Dažu atomu elektronu konfigurācija

Simbols	Elektronu izvietojums orbitālēs	Elektronu konfigurācija	Vērtība
H		1s	1
C		$1s^2 2s^2 2p^2$	2(4)
N		$1s^2 2s^2 2p^3$	3
O		$1s^2 2s^2 2p^4$	2
F		$1s^2 2s^2 2p^5$	1



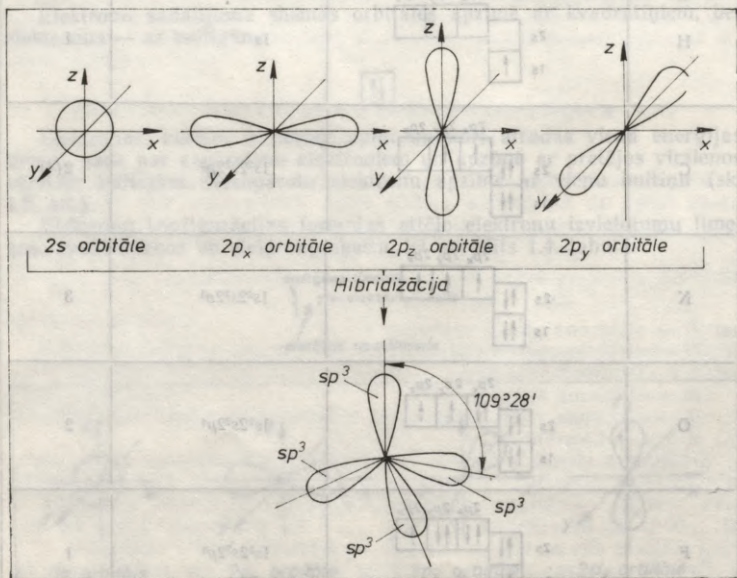
1.6. att. Elektronu sadalījums oglekļa atomā.

Oglekļa atoms ierosinātā stāvoklī veido četras kovalentās saites. Eksperimentāli pierādīts, ka visas četras saites ir vienādas un telpā izvietotas simetriski. Tā, piemēram, metānam nav viena s—s saite un trīs s—p saites, bet četras līdzvērtīgas saites. Šo parādību izskaidro L. Polinga un Z. Sleitera (1931) *hibridizācijas hipotēze*.

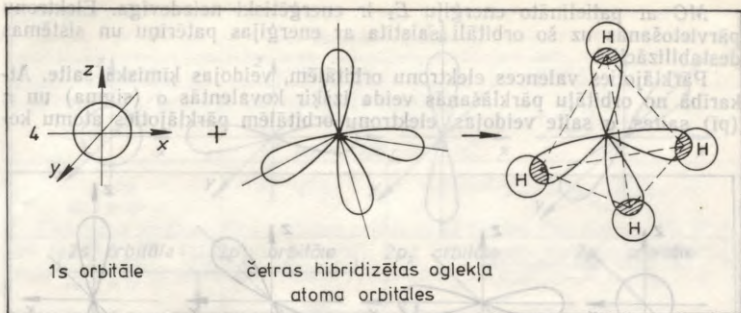
No atomārajām orbitālēm, kurām ir dažāda enerģija un dažāda forma, veidojas tāds pats skaits hibridizēto orbitāļu, kurām ir vienāda enerģija un vienāda forma.

Oglekļa atomam iespējami trīs hibridizācijas veidi: sp^3 , sp^2 un sp .

sp^3 hibridizācija: mijiedarbojas viena s un trīs p orbitāles. Rodas četras hibridizētas orbitāles, kas telpā simetriski orientētas uz četrām tetraedra virsotnēm, veidojot starp orbitāļu simetrijas asīm $109^{\circ}28'$ leņķi (sk. 1.7. un 1.8. att.).



1.7. att. Orbitāļu sp^3 hibridizācija.



1.8. att. σ saites veidošanās metāna molekulā.

sp^2 hibridizācija: mijdarbojas viena s un divas p orbitāles. Veidojas trīs hibridizētas orbitāles. Orbitāļu simetrijas ass veido 120° leņķi un atrodas vienā plaknē. Nehibridizētās p orbitāles ass ir perpendikulāra šai plaknei (sk. 1.9. att.).

sp hibridizācija: mijdarbojas viena s un viena p orbitāle. Veidojas divas hibridizētas sp orbitāles, kuru ass atrodas uz vienas taisnes un veido 180° leņķi. Divas nehibridizētās p orbitāles ir savstarpēji perpendikulāras un perpendikulāras arī sp hibridizēto orbitāļu asij (sk. 1.10. att.).

sp^3 , sp^2 un sp hibridizācijas jēdzieni izskaidro vienkāršo, divkāršo un trīskāršo saišu veidošanos un to telpisko simetriju.

Molekulās, tāpat kā atomos, elektroni pakļauti kvantu mehānikas likumiem: elektrona molekulārās viļņu funkcijas — molekulārās orbitāles (MO) raksturo noteikti enerģijas līmeņi un apakšlīmeņi. Elektrona molekulārā viļņu funkcija (MO), kas raksturo elektrona atrašanos molekulā, veidojas no elektrona viļņu funkcijām atomā (atomārajām orbitālēm AO). AO raksturo elektrona uzturēšanas kodola spēka laukā, bet MO — elektrona uzturēšanas divu vai vairāku kodolu spēka laukā.

Molekulāro viļņu funkciju Ψ pēc AO lineāro kombināciju metodes ($AOLK$) aprēķina kā atomāro viļņu funkciju algebrisko summu. Tā, piemēram, divatomu molekulai

$$\Psi = c_1 \Psi_1 + c_2 \Psi_2$$

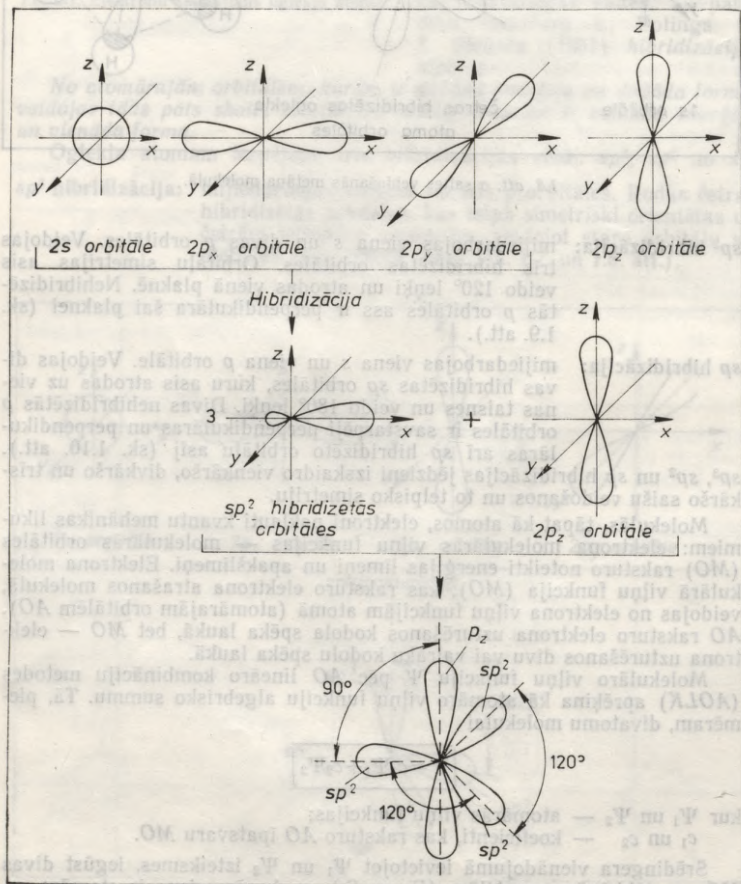
kur Ψ_1 un Ψ_2 — atomārās viļņu funkcijas;

c_1 un c_2 — koeficienti, kas raksturo AO īpatsvaru MO .

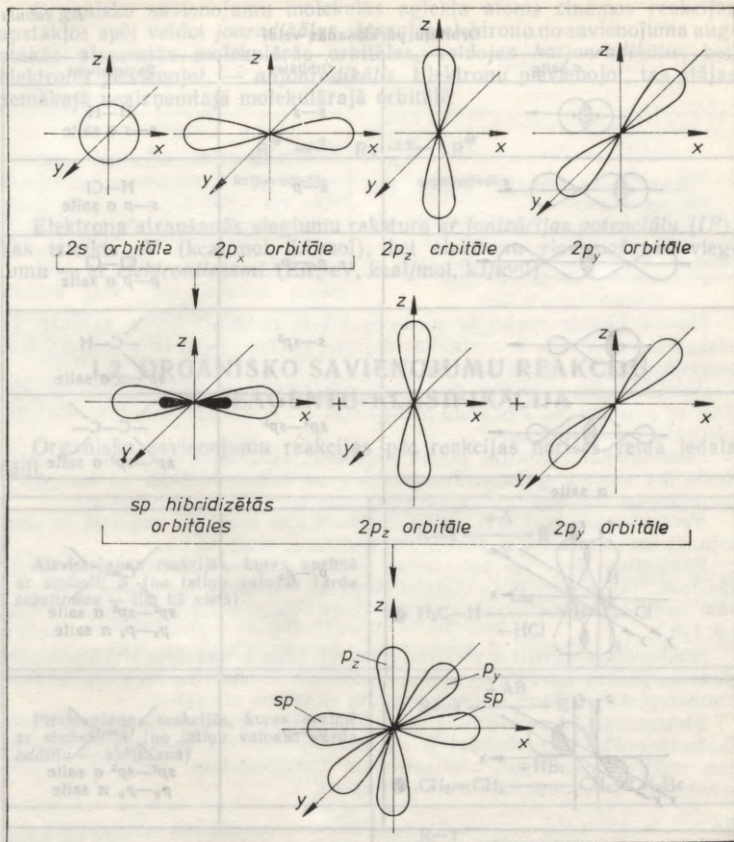
Srēdingera vienādojumā ievietojot Ψ_1 un Ψ_2 izteiksmes, iegūst divas MO ar atšķirīgām enerģijām (E_1 un E_2), no kurām viena ir atomāro orbitāļu summa, otra — starpība (sk. 1.11. att.).

MO ar palielināto enerģiju E_2 ir enerģētiski neizdevīga. Elektronu pārvietošanās uz šo orbitāli saistīta ar enerģijas patēriņu un sistēmas destabilizāciju.

Pārkļūtojas valences elektronu orbitālēm, veidojas ķīmiskā saite. Atkarībā no orbitāļu pārkļūšanās veida izšķir kovalentās σ (sigma) un π (pi) saites. σ saite veidojas, elektronu orbitālēm pārkļūtojoties atomu ko-



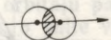
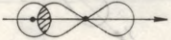
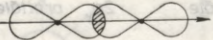
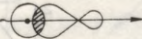

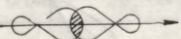
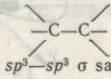
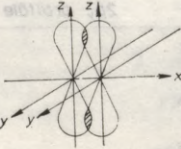

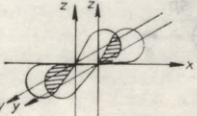

1.9. att. Orbitāļu sp^2 hibrizācija.

1.10. att. Orbitāļu sp hibridizācija.

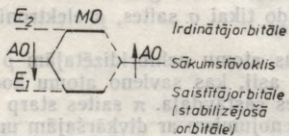
dolu savienojšo asu virzienā. σ saiti var veidot gan hibridizētas, gan nehibridizētas orbitāles. s elektroni veido tikai σ saites, p elektroni — σ un π saites (sk. 1.5. tab.).

π saite veidojas, pārklājoties blakus atomu nehibridizētajām p orbitālēm. Pārklāšanās notiek abās pusēs asij, kas savieno atomu kodolus. π saite ir divkāršās un trīskāršās saites sastāvdaļa. π saites starp C—C atomiem ir vājākas par σ saitēm (savienojumiem ar divkāršajām un trīskāršajām saitēm raksturīgas pievienošanās reakcijas).

Orbitāļu pārklāšanās veidi

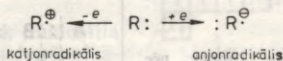
σ saite	Orbitāles	Savienojums
	$s-s$	H—H $s-s$ σ saite
	$s-p$	H—Cl $s-p$ σ saite
	p_x-p_x	Cl—Cl $p-p$ σ saite
	$s-sp^3$	 sp^3-s σ saite
	sp^3-sp^3	 sp^3-sp^3 σ saite
π saite		
	p_z-p_z	 sp^2-sp^2 σ saite p_z-p_z π saite
	p_y-p_y	 sp^2-sp^2 σ saite p_y-p_y π saite

Energijas palielināšanās ↑



1.11. att. Orbitāļu enerģijas līmeņi.

Organisko savienojumu molekulās oglekļa atoms zināmos reakcijas apstākļos spēj veidot *jonradikālus*. Atraujot elektronu no savienojuma augstākās aizņemtās molekulārās orbitāles, veidojas *katjonradikālis*, bet, elektronu pievienojot, — *anjonradikālis*. Elektronu pievienojot, tas stājas zemākajā neaizņemtajā molekulārā orbitālē.



Elektrona atrašanās vieglumu raksturo ar *jonizācijas potenciālu (IP)*, kas izteikts eV (kcal/mol, kJ/mol), bet elektronu pievienošanās vieglumu — ar *elektrontieksmi (EA)*; eV, kcal/mol, kJ/mol).

1.2. ORGANISKO SAVIENOJUMU REAKCIJU UN REĀĢENTU KLASIFIKĀCIJA

Organisko savienojumu reakcijas pēc reakcijas norises veida iedala šādi.

<p>Aizvietošanas reakcijās, kuras apzīmē ar simbolu <i>S</i> (no latīņu valodas vārda <i>substituere</i> — likt kā vietā)</p>	$R-Y \xrightarrow[-Y]{ +A } R-A$ $\bullet \text{H}_3\text{C}-\text{H} \xrightarrow[-\text{HCl}]{ \text{Cl}_2 } \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{Cl} \\ \\ \text{H} \end{array}$
<p>Pievienošanas reakcijās, kuras apzīmē ar simbolu <i>A</i> (no latīņu valodas vārda <i>additio</i> — pielikšana)</p>	$R=Y \xrightarrow{ +AB } \begin{array}{c} R-Y \\ \quad \\ A \quad B \end{array}$ $\bullet \text{CH}_2=\text{CH}_2 \xrightarrow{ +\text{HBr} } \text{CH}_3-\text{CH}_2\text{Br}$
<p>Atšķelšanas reakcijās, kuras apzīmē ar simbolu <i>E</i> (no latīņu valodas vārda <i>eliminare</i> — izslēgt)</p>	$\begin{array}{c} R-Y \\ \quad \\ H \quad Z \end{array} \xrightarrow{ -\text{HZ} } R=Y$ $\bullet \text{CH}_3-\text{CH}_2\text{Br} \xrightarrow{ -\text{HBr} } \text{CH}_2=\text{CH}_2$

Ķīmiskajās reakcijās saites vai nu satrūkst, vai arī veidojas jaunas saites. Saites satrūkšana var notikt pēc brīvo radikāļu mehānisma vai jonu mehānisma. Atkarībā no saišu izmaiņu rakstura reakcijas iedala homolītiskajās un heterolītiskajās reakcijās.

<p>Homolitiskās reakcijas (notiek pēc brīvo radikāļu mehānisma)</p>	$A \cdot + B \rightleftharpoons A \cdot + B \cdot$
<p>Heterolitiskās reakcijas (notiek pēc jonu mehānisma)</p>	$A \begin{array}{c} \vdots \\ \\ \vdots \end{array} B \rightleftharpoons A^{\oplus} + :B^{\ominus} \quad (1)$ <p style="text-align: center;">katjons anjons</p> $:A^{\ominus} + B^{\oplus} \quad (2)$ <p style="text-align: center;">anions katjons</p>

Homolitiskajās reakcijās piedalās brīvie radikāļi. Brīvie radikāļi ar nesapārotu elektronu ir nestabilas daļiņas, kurām piemīt liela reaģētspēja: reakcijā radušās, tās tūlīt reaģē tālāk.

Aizvietošanas reakcijas, kas noris pēc brīvo radikāļu mehānisma, apzīmē ar simbolu S_R . Pēc šāda mehānisma noris, piemēram, alifātisko ogļūdeņražu halogenēšana.

Homolitiskās reakcijas notiek nepolāros šķīdinātājos vai tvaika fāzē. Reakcijas veicina gaisma, temperatūra un brīvie radikāļi — iniciatori, kurus iegūst, sadalot īpašus savienojumus (piemēram, peroksīdus).

Heterolitiskās reakcijas iedala nukleofilajās reakcijās (apzīmē ar simbolu N) un elektrofilajās reakcijās (apzīmē ar simbolu E).

Reaģentus (joni vai polarizētas molekulas), kuri piedalās heterolitiskās reakcijās, atkarībā no elektrondonorām vai elektronakceptorām īpašībām iedala nukleofilajos reaģentos un elektrofilajos reaģentos (sk. 1.6. tab.).

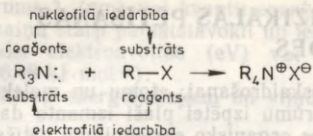
Nukleofilie reaģenti ir elektronu donori, kuru nesadalītie elektronu pāri piedalās jaunas kovalentās saites veidošanā. Elektrofilie reaģenti ir elektronakceptoras daļiņas ar neaizpildītām elektronu orbitālēm.

Elektrofilās un nukleofilās reakcijas (tāpat kā neorganiskās oksidēšanas-reducēšanās reakcijas) ir savstarpēji saistītas: reakcijā jāpiedalās gan nukleofilajam, gan elektrofilajam komponentam. Vielu iedalījums «reaģentā» un «substrātā» bieži ir nosacīts.

1.6. tabula

Heterolitisko reakciju reaģenti

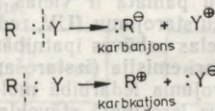
<p>Nukleofilie reaģenti (anijoni vai neitrālas molekulas)</p>	<p>Elektrofilie reaģenti (katjoni vai neitrālas molekulas)</p>
<p>$:\ddot{O}H^{\ominus}$, $:C \equiv N^{\ominus}$, $R\ddot{O}^{\ominus}$, X^{\ominus}, NH_3</p> <p>$:R^{\ominus}$ (karbanjons);</p> <p>alkēni, alkadiēni, arēni, bāzes</p>	<p>H^{\oplus} (HNO_3, H_2SO_4 u. c.); Lūisa skābes ($AlCl_3$ u. c.); NO_2^{\oplus}, SO_3H^{\oplus}; R^{\oplus} (karbkatjons); Cl_2, Br_2, I_2</p>



Sajā reakcijā notiek nukleofila reaģenta uzbrukums halogēnalkānam, un tajā pašā laikā arī elektrofila reaģenta uzbrukums trialkilaminam.

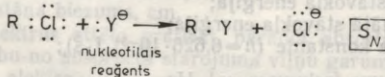
Heterolitiskās reakcijas notiek šķidrā fāzē. Tās veicina polāri šķīdinātāji. Reakcijas katalizē skābes un bāzes.

Heterolitiski šķeļoties kovalentajai saitei starp diviem atomiem, izveidojas katjons un anjons, kurus attiecīgi sauc par karbkatjonu un karbanjonu (sk. 1.12. att.).

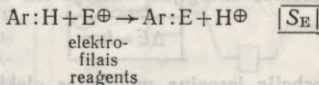


Aizvietošanas reakcijas, kuras noris pēc jonu mehānisma, iedala nukleofilajās aizvietošanas reakcijās (apzīmē ar simbolu S_N) un elektrofilajās aizvietošanas reakcijās (apzīmē ar simbolu S_E).

Nukleofilās aizvietošanās reakcijas piemērs ir halogēna atoma aizvietošana nukleofilā reaģenta iedarbībā:

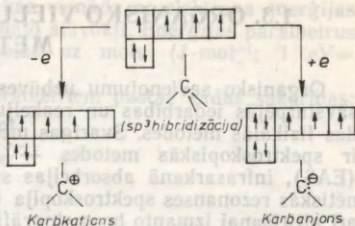


Elektrofilās aizvietošanas reakcija ir, piemēram, ūdeņraža atoma aizvietošana aromātiskajā gredzenā elektrofila reaģenta iedarbībā:



Pēc radikāļu un jonu mehānisma var notikt kā aizvietošanas, tā arī pievienošanas un atšķelšanas reakcijas.

Radikāļu pievienošanas reakcijām ir svarīga nozīme polimerizācijas procesos.



1.12. att. Oglekļa atoma (sp^3 hibridizācija), karbkatjona un karbanjona elektronu konfigurācija.

1.3. ORGANISKO VIELU FIZIKĀLĀS PĒTĪSANAS METODES

Organisko savienojumu uzbūves noskaidrošanai, atomu un molekulu savstarpējās iedarbības un reakciju ātrumu izpētei plaši izmanto dažādas fizikālās metodes. Svarīgas metodes organisko savienojumu pētīšanā ir spektroskopiskās metodes — elektronu absorbcijas spektroskopija (EAS), infrasarkanā absorbcijas spektroskopija (IAS) un kodolu magnētiskās rezonanses spektroskopija (KMR). Vielu tīrības raksturošanai un arī attīrīšanai izmanto hromatogrāfiskās metodes. Izmantojot šīs fizikālās metodes, iespējams ātri un precīzi noteikt savienojuma struktūru, iegūt informāciju par atomu un molekulu savstarpējo iedarbību.

1.3.1. SPEKTROSKOPISKĀS PĒTĪSANAS METODES

Izmantojot spektroskopiskās metodes, iespējams noskaidrot molekulu struktūru, pētīt tautomērās pārvērtības, skābju un bāzu līdzsvaru, pētīt ķīmisko reakciju ātrumu un mehānismu.

Spektroskopisko metožu pamatā ir vielas mijiedarbība ar noteiktas enerģijas elektromagnētisku starojumu (UV, redzamais vai IS starojums). Atkarībā no organiskās vielas uzbūves īpatnībām notiek starojuma daļēja vai pilnīga absorbcija vai arī emisija (izstarošana).

Elektromagnētiskā starojuma iedarbībā molekulu enerģija mainās no pamatstāvokļa enerģijas uz ierosinātā stāvokļa enerģiju. Molekulu elektromagnētiskā starojuma absorbciju raksturo Bora vienādojums:

$$\Delta E = E^* - E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

kur ΔE — sistēmas enerģijas izmaiņa;

E — pamatstāvokļa enerģija;

E^* — ierosinātā stāvokļa enerģija;

h — Planka konstante ($h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ J·s);

ν — starojuma frekvence, s^{-1} , Hz;

c — gaismas ātrums ($c = 3 \cdot 10^{10}$ cm·s $^{-1}$);

λ — viļņa garums, m, cm, nm.

Spektroskopijā viļņa garumu λ ļoti bieži raksturo ar viļņu skaitli $\nu = 1/\lambda$ (cm $^{-1}$). Sistēmas enerģijas izmaiņu ΔE izsaka ar šādu sakarību:

$$\Delta E = h\nu$$

Enerģijas absorbcija ierosina molekulas elektronu sistēmu (ultravioletās un redzamās gaismas absorbcijas spektroskopija) vai arī atomu un atomu grupu ķīmisko saišu svārstības (infrasarkanā absorbcijas spektroskopija). Tā kā ultravioletā un redzamā starojuma absorbcija saistīta ar elektronu ierosināšanu, tad šos spektrus sauc arī par elektronu absorbcijas spektriem (EAS). Elektromagnētisko starojumu raksturo viļņu

garums λ (nm) vai kvantu enerģija, kas vienāda ar elektrona enerģijas izmaiņu starp pamatstāvokli un ierosināto stāvokli. Enerģijas parametrus izsaka elektronvoltos (eV) vai džoulos uz molu ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$; $1\text{ eV} = 96,48\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Starp enerģētiskajiem un viļņu parametriem pastāv šādas sakarības:

$$\nu = \frac{10^7}{\lambda}$$

kur ν — viļņu skaitlis, cm^{-1} ;
 λ — viļņa garums, nm.

$$\Delta E = \frac{2 \cdot 10^{-16}}{\lambda} = 2 \cdot 10^{-23} \nu, \text{ J}$$

$$\text{vai } \Delta E = \frac{1242}{\lambda} = 1,242 \cdot 10^{-4} \nu, \text{ eV,}$$

kur ΔE — sistēmas enerģijas izmaiņa.

Optiskajiem spektriem (elektronu absorbcijas spektroskopija un infrasarkanā absorbcijas spektroskopija) starojuma absorbciju raksturo Lambertā—Bugēra—Bēra likums:

$$D = \lg \frac{I_0}{I} = \epsilon cd, \quad \epsilon = \frac{D}{cd}$$

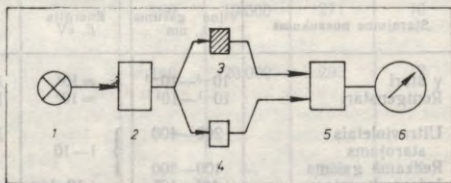
kur D — vielas parauga optiskais blīvums;
 I_0 — kritošā starojuma intensitāte;
 I — vielai cauri izgājušā starojuma intensitāte (neabsorbētais starojums);
 ϵ — absorbcijas koeficients (molārās ekstinkcijas koeficients), $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$;
 c — vielas molārā koncentrācija, mol/l ;
 d — vielas slāņa biezums, cm.

Absorbcijas spektrus attēlo grafiski, parādot absorbcijas intensitātes (ϵ vai $\lg \epsilon$) atkarību no absorbtā starojuma viļņu garuma.

Atkarībā no elektromagnētiskā spektra apgabala (sk. 1.7. tab.) lieto dažādas iekārtas un metodes.

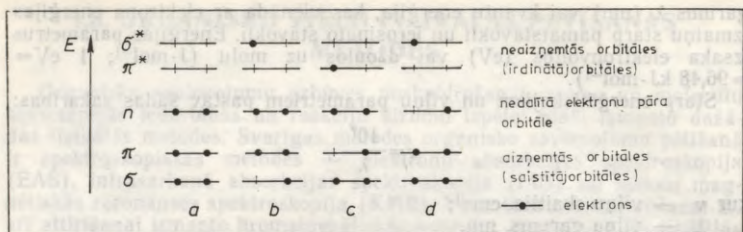
Absorbcijas spektru iegūšanai lieto spektrometrus. 1.13. attēlā parādīta spektrometra shēma.

Ultravioletās (UV) un redzamās gaismas spektroskopija (elektronu absorbcijas spektri). Ultravioletās un redzamās



1.13. att. Spektrometra shēma:

1 — gaismas avots, 2 — ierīce monohromatiskā starojuma iegūšanai, 3 un 4 — kiveite ar pētāmo un standartvielu, 5 — ierīce starojuma intensitātes noteikšanai, 6 — reģistrējošā iekārta.



1.14. att. Pamatstāvokļa (a) un ierosināto stāvokļu (b— $\sigma \rightarrow \sigma^*$; c— $\pi \rightarrow \pi^*$; d— $n \rightarrow \sigma^*$) elektronu enerģijas līmeņi.

gaismas absorbcijas spektroskopija ir saistīta ar vielas elektronu sistēmas ierosināšanu. UV absorbcija izsauc ne tikai elektronu pāreju no augstākās aizņemtās molekulārās orbitāles uz zemāko neaizņemto molekulāro orbitāli, bet arī citas pārejas: atkarībā no orbitāles (sk. 1.14. att.) tās var būt starp σ orbitālēm, π orbitālēm, σ un π orbitālēm ($\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $\sigma \rightarrow \pi^*$), nedalītā elektronu pāra orbitāli un neaizņemto σ^* vai π^* orbitāli ($n \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$). Elektronu pāreja spektrā parādās kā absorbcijas josla. Viļņa garumu intervāls ir 200—1000 nm.

Piesātināto savienojumu elektronu pārejas nosaka vienīgi $\sigma \rightarrow \sigma^*$ orbitāles. σ elektronu ierosināšanai nepieciešama liela enerģija, un absorbcija iespējama tikai vakuultravioletajā daļā (<200 nm). Piesātinātos ogļūdeņražus, piemēram, heksānu, heptānu intervālā 200—800 nm var lietot par šķīdinātājiem spektru uzņemšanai.

Ogļūdeņražu funkcionāliem atvasinājumiem, kuru molekulās ir heteroatomi ar nedalītiem elektronu pāriem, piemēram, N, O, S, Cl, parādās $n \rightarrow \sigma^*$ pārejām atbilstošas absorbcijas joslas. Piemēram, CH_3OH $\lambda_{\text{max}} = 183$ nm; $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ $\lambda_{\text{max}} = 184$ nm; CH_3NH_2 $\lambda_{\text{max}} = 215$ nm; CH_3Cl $\lambda_{\text{max}} = 173$ nm.

1.7. tabula

Elektrromagnētiskā starojuma spektrs

Starojuma nosaukums	Viļņa garums λ , nm	Enerģija E , eV	Izmaiņas enerģētiskajos stāvokļos
γ stari Rentgenstari	10^{-3} — 10^{-1} 10^{-1} — 10^1	$\approx 10^7$ $\approx 10^5$	Atoma kodols Iekšējo čaulu elektroni (rentgenstruktūranalīze)
Ultravioletais starojums	200—400	} 1—10	Ārējie elektroni (elektronu absorbcijas spektroskopija)
Redzamā gaisma	400—800		
Infrasarkanais starojums	10^3 — 10^5	$\approx 10^{-1}$	Atomu svārstība (infrasarkanā absorbcijas spektroskopija)
Mikrovīļņu starojums	10^5 — 10^8	$\approx 10^{-3}$	Atomu rotācija
Radiovīļņi	10^8	$\approx 10^{-6}$	Elektronu un kodolu spini (KMR spektroskopija)

Nepiesātinātajiem savienojumiem, kas satur *hromoforas grupas*, ir raksturīga intensīva $\pi \rightarrow \pi^*$ pārejas josla. Par hromoforiem sauc nepiesātinātās atomu grupas, kas satur divkāršas un trīskāršas saites, piemēram, $C=C$, $C \equiv C$, $C=O$, $C \equiv N$, $N=O$, $N=N$, $S=O$, SO_2 , NO_2 u. c.

Konjugācija starp hromoforajām grupām izraisa absorbcijas joslu pārvietošanos garāku viļņu virzienā (*batohroma nobīde*). Tā, piemēram, etilēnam atbilst absorbcijas maksimums 171 nm, bet butadiēnam-1,3 — 217 nm (sk. 1.8. tab.).




Nepiesātinātajiem savienojumiem, kuru molekulās ir heteroatomi ($C=O$, $C \equiv N$, $N=O$, NO_2 u. c.), raksturīgas divas pārejas joslas: intensīva $\pi \rightarrow \pi^*$ un maz intensīva $n \rightarrow \pi^*$ pāreja. Aldehīdu un ketonu $n \rightarrow \pi^*$ pārejas joslas ir 270—290 nm rajonā (ϵ_{max} ir 12 līdz 16). Karboksilgrupu ($-COOH$) saturošiem savienojumiem atbilstošā pārejas josla pārvietojas īsāko viļņu virzienā (hypoohromā nobīde).

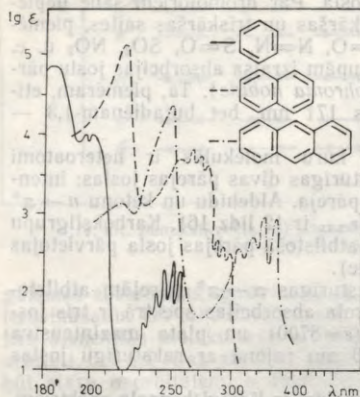
Aromātiskajiem savienojumiem raksturīgas $\pi \rightarrow \pi^*$ pārejām atbilstošas absorbcijas joslas. Piemēram, benzola absorbcijas spektrā ir trīs joslas: 180 nm ($\epsilon=68\,000$), 203 nm ($\epsilon=8\,700$) un plata mazintensīva ($\epsilon=200$) garāko viļņu josla 230—270 nm rajonā ar raksturīgu joslas svārstību sikstruktūru (sk. 1.15. att.).

Benzola atvasinājumu absorbcijas spektri ir līdzīgi benzola spektriem. Aizvietotāji benzola gredzenā, piemēram, $-CHO$, $-NH_2$, $-NR_2$ u. c. izraisa absorbcijas joslu batohromu nobīdi, pie tam joslām raksturīga daļēji izlīdzinātu svārstību sikstruktūra. Alkilgrupas un halogēna atomi benzola spektrā izraisa nelielas batohromas nobīdes.

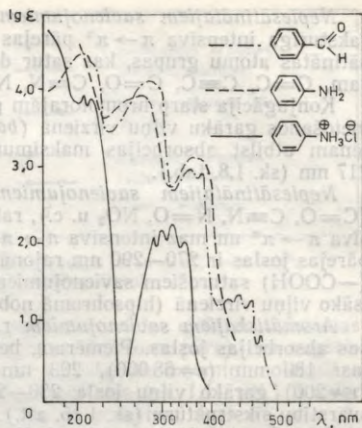
1.8. tabula

Dažu hromoforo grupu absorbcijas maksimumi

Hromofori	Savienojumi	$\pi \rightarrow \pi^*$ pāreja		$n \rightarrow \pi^*$ pāreja	
		λ_{max} , nm	ϵ_{max}	λ_{max} , nm	ϵ_{max}
$C=C$	$CH_2=CH_2$	171	15 530	—	—
$C \equiv C$	$CH_3(CH_2)_4C \equiv CCH_3$	178	10 000	—	—
$C=C-C=C$	$CH_2=CH-CH=CH_2$	217	20 900	—	—
$C=O$	CH_3COCH_3	166	16 000	271	16
		160	20 000	293	12
	CH_3COOH	—	—	204	60
$N=N$	$CH_3N=NCH_3$	—	—	340	13
NO_2	CH_3NO_2	200	5 000	271	19



1.15. att. Benzola, naftalina un antracēna elektronu absorbcijas spektri.



1.16. att. Benzaldehīda, anilīna un anilīnija hlorīda elektronu absorbcijas spektri.

Ja aromātiskajās sistēmās samazinās π elektronu konjugācija, kas novērojama, veidojoties aromātisko amīnu sāļiem, piemēram, anilīnija hlorīdam ($C_6H_5NH_3Cl$), benzola absorbcijas spektrā rodas hipsohroma nobīde (sk. 1.16. att.).

Heterocikliskie savienojumi. Furāna, tiofēna un pirola absorbcijas spektri ir visai līdzīgi benzola absorbcijas spektriem: intensīva absorbcija īso viļņu rajonā (≈ 200 nm) un mazintensīva absorbcija 230–270 nm rajonā.







Piridinam raksturīgi divi absorbcijas maksimumi: 251 nm un 270 nm rajonā. Pirmais intensīvais absorbcijas maksimums saistīts ar $\pi \rightarrow \pi^*$ pāreju, otrs mazintensīvais absorbcijas maksimums — ar nedalītā elektronu pāra ierosināšanu ($n \rightarrow \pi^*$ pāreja (sk. 1.9. tab.)).

Hinolīna un izohinolīna elektronu absorbcijas spektrā elektronu pārejai $n \rightarrow \pi^*$ atbilstošās joslas pārklātas ar intensīvām $\pi \rightarrow \pi^*$ pāreju joslām.

Elektronu absorbcijas spektrus plaši izmanto organisko savienojumu struktūras noskaidrošanai. Spektu maksimumus un absorbcijas intensitāti nosaka vielas ķīmisko saišu fizikālķīmiskās īpašības. Tādējādi var atklāt hromoforās grupas un noteikt to konjugāciju. Ar šo metodi, pamatojoties uz Lamberta—Bugēra—Bēra likumu, var noteikt vielu koncentrāciju šķīdumā, pētot reakciju kinētiku un ķīmisko līdzsvaru.

Infrasarkanā spektroskopija (ISS) (svārstību absorbcijas spektri). Elektromagnētiskā starojuma absorbcija izraisa atomu svārstību enerģijas līmeņa maiņu ķīmiskajās saitēs, mainot saišu garumus vai leņķus starp atomiem un atomu grupām. Atkarībā no molekulu svārstību rakstura izšķir valences svārstības un deformācijas svārstības. Ja starojuma

Dažu heterociklisko savienojumu elektronu absorbcijas spektri

Formula	Nosaukums	λ_{\max} , nm	ϵ_{\max}	λ_{\max} , nm	ϵ_{\max}
	Furāns	210	10 000	252*	—
	Tiofēns	190	—	235	4300
	Pirols	210	10 000	240	300
	Pīridīns	251*	2 000	270	450
	Hinolīns	225 270	30 000 3 880	313*	2360
	Izohinolīns	217 266	37 000 4 030	317*	3100

* Raksturīga svārstību sīkstruktūra, kura atšķirībā no benzola absorbcijas sīkstruktūras ir vāji izteikta.

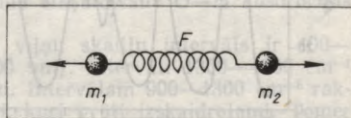
absorbcija ierosina saišu garumu izmaiņu, tad tās ir valences svārstības, bet, mainoties leņķiem starp saitēm, rodas deformācijas svārstības. Tā kā enerģijas līmeņa maiņa saistīta ar atomu grupu svārstībām, šos spektrus nereti sauc par svārstību spektriem.

Divatomu molekulas valences svārstības tuvināti var aprakstīt ar Huka likumu, kas raksturo tādas mehāniskas atsperes svārstības, kas nostiprināta starp divām lodēm (sk. 1.17. att.).

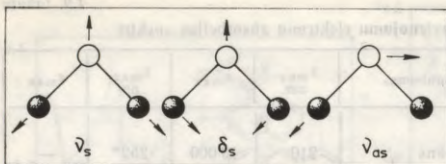
$$v = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{F}{\mu}}; \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

- kur v — valences svārstību viļņu skaitlis, cm^{-1} ;
 c — gaismas ātrums, $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$;
 F — saites spēka konstante, 10^{-5} N/cm ;
 μ — reducētā masa, g;
 m_1, m_2 — atomu masas, g.

Huka likums nosaka, ka, pieaugot saišu enerģijai starp atomiem un samazinoties reducētajai masai, svārstību frekvence palielinās. Tā, piemēram, absorbcijas frekvence pieaug, pārejot no vien-



1.17. att. Divatomu molekulas svārstību shēma.



1.18. att. Svārstību tipi ūdens molekulā:

ν_s — saites O—H simetriskās valences svārstības, ν_{as} = 3655 cm^{-1} ; δ_s — saites O—H simetriskās deformācijas svārstības, δ_s = 1596 cm^{-1} ; ν_{as} — saites O—H asimetriskās valences svārstības, ν_{as} = 3756 cm^{-1} .

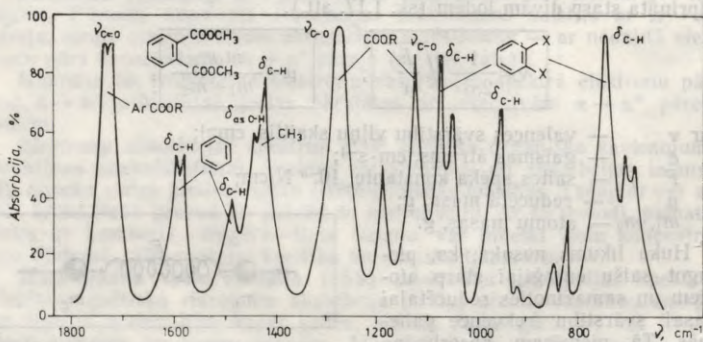
tipi: simetriskās un antisimetriskās valences svārstības (šo svārstību tipu pieņemts apzīmēt ar ν un deformācijas svārstības — ar δ).

Infrasarkanos absorbcijas spektrus grafiski attēlo, raksturojot valences un deformācijas svārstību intervālu ar viļņa garumu λ (μm) vai viļņa skaitli ν , t. i., ($1/\lambda$; cm^{-1}) un absorbcijas intensitāti procentos (sk. 1.19. att.). Mainoties molekulas uzbūvei, atomu grupu un ķīmisko saišu absorbcijas viļņu garumi mainās maz (sk. 1.10. tab.). Tādējādi savienojumus, kuru molekulās ir vienādas funkcionālās grupas, var noteikt pēc raksturīgām svārstību absorbcijas joslām. Absorbcijas intensitāte ir atkarīga no saites polaritātes. Tām saitēm, kas saista vienādus atomus, svārstību absorbcijas joslas ir maz intensīvas.

Atomu iekšmolekulārā un starpmolekulārā mijiedarbība var ietekmēt funkcionālo grupu absorbcijas joslu viļņu garumus. Tā, piemēram, starpmolekulārās ūdeņraža saites izraisa O—H saites absorbcijas nobīdi zemāku frekvenču virzienā. Šķīdumu atšķaidīšana ar inertiem šķīdinātājiem (piemēram, CCl_4) sekmē ūdeņraža saišu satrukšanu, un spektrā novērojama brīvu (neasociētu) hidroksilgrupu svārstību absorbcija. Iekšmoleku-

kāršās C—C saites ($<1200 \text{ cm}^{-1}$) uz C=C dubultsaiiti (≈ 1600 — 1700 cm^{-1}) un uz C \equiv C triskāršo saiti ($\approx 2000 \text{ cm}^{-1}$).

Daudzatomu molekulās, kurās atomu skaits ir n , iespējamas $(3n-6)$ neatkarīgas svārstības. Piemēram, ūdens molekulai ($3n-6=3$) (sk. 1.18. att.) iespējami trīs svārstību



1.19. att. Dimetilftalāta infrasarkanais absorbcijas spektrs.

Infrasarkano absorbcijas spektru raksturīgās frekvences

Struktūras elementi	Savienojumi	Vilņu skaits ν , cm^{-1} , un spektru intensitāte (s — spēcīga, v — vidēja, m — mazintensīva)
$\begin{array}{c} \\ -\text{C}-\text{H} \\ \\ =\text{C}-\text{H} \\ \\ \equiv\text{C}-\text{H} \end{array}$	Alkāni	2850—2960 (s)
$\begin{array}{c} \\ =\text{C}-\text{H} \\ \\ \equiv\text{C}-\text{H} \end{array}$	Alkāni	3000—3100 (v)
$\begin{array}{c} \\ \equiv\text{C}-\text{H} \\ \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \end{array}$	Alkāni	3300 (s)
$\begin{array}{c} \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \end{array}$	Alkāni	600—1500 (m)
$\begin{array}{c} \\ -\text{C}=\text{C}- \\ \quad \end{array}$	Alkāni	1620—1680 (v)
$\begin{array}{c} \\ -\text{C}=\text{C}- \end{array}$	Alkāni	2100—2260 (v)
$\begin{array}{c} \\ -\text{C}-\text{O}- \end{array}$	Spirti, ēteri, esteri	1000—1300 (s)
$\begin{array}{c} \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ / \end{array}$	Aldehīdi	1720—1740 (s)
$\begin{array}{c} \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ / \end{array}$	Ketoni	1705—1750 (s)
$\begin{array}{c} \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ / \end{array}$	Skābes, anhidrīdi, esteri	1700—1840 (s)
—OH	Spirti, fenoli, skābes	3300—3700 (v)
—NH ₂	Pirmējie amīni	3300—3500 (v)
$\begin{array}{c} \diagdown \\ \text{NH} \\ / \end{array}$	Otrējie amīni	3300—3500 (v)
—NO ₂	Nitroalkāni	1560 (s)

1.

lārās ūdeņraža saites gadījumā šķīduma atšķaidīšana O—H absorbcijas raksturu neietekmē.

Infrasarkanās absorbcijas spektru vilņu skaitļu intervāls ir 400—4000 cm^{-1} (vilņu garums 2500—25 000 nm). Intervāli 1300—4000 cm^{-1} un līdz 900 cm^{-1} ir labi interpretējami. Intervālam 900—1300 cm^{-1} raksturīgi daudzi absorbcijas maksimumi, kuri grūti izskaidrojami. Tomēr daudzās absorbcijas joslas — pirkstu nospiedumu rajons — katrai vielai ir tik ļoti individuāls, ka to var izmantot vielas identificēšanai.

Ogļūdeņraži

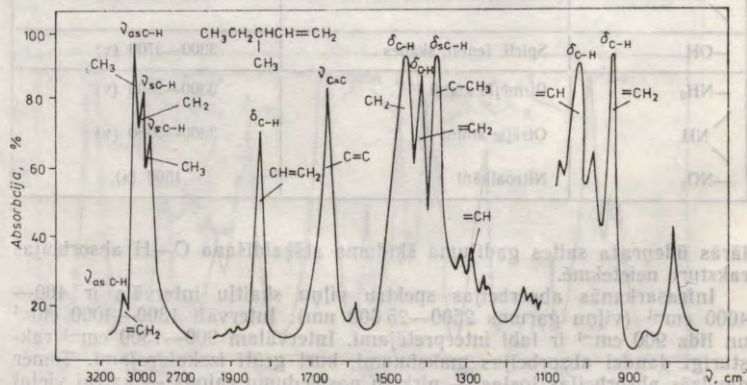
Alkāni. IS spektros C—H saišu valences svārstības izraisa absorbciju 2800—3000 cm^{-1} rajonā. —CH₃ un CH₂ grupām raksturīgas simetriskās un asimetriskās valences svārstības: ν_s intervāls 2853—2872 cm^{-1} un ν_{as} intervāls 2926—2962 cm^{-1} . —CH₃ un CH₂ grupu C—H saišu deformācijas svārstību absorbcijas joslas novērojamas šādos rajonos: δ_s —CH₃ = 1380 cm^{-1} , δ_{as} —CH₃ = 1460 cm^{-1} un δ_s >CH₂ = 1467 cm^{-1} .

Alkēni. Ar dubultsaites oglekļa atomiem saistīto ūdeņraža atomu (C—H) valences svārstības novērojamas 3000—3100 cm^{-1} rajonā: ν >CH₂ = 3075—3095 cm^{-1} un ν_{RCH_2} = 3010—3040 cm^{-1} . Dubultsaites C=C valences svārstības izraisa absorbciju 1670—1680 cm^{-1} rajonā. C—H saišu deformācijas svārstību absorbcijas joslas novērojamas 1290—1420 cm^{-1} un 800—1000 cm^{-1} rajonos (sk. 1.20. att.).

Alkīni. Saites C—H valences svārstībām ir šaura absorbcijas josla 3300 cm^{-1} rajonā. Trīskāršās saites C≡C valences svārstības novērojamas 2100—2300 cm^{-1} rajonā, pie tam absorbcijas josla ir maz intensīva.









Arēni. C—H saišu valences svārstības izsauc absorbciju 3030—3080 cm^{-1} rajonā. C—H saišu deformācijas svārstības novērojamas 675—900 cm^{-1} rajonā; atkarībā no aizvietotāju skaita un novietojuma ir viena vai vairākas absorbcijas joslas (sk. 1.11. tab.). Aromātiskā cikla C—C saišu valences svārstībām ir vairākas absorbcijas joslas 1480—1630 cm^{-1} rajonā. Joslu absorbcijas intensitāte mainās plašā diapazonā.

Ogļūdeņražu hidroksilatvasinājumi. Hidroksilgrupas valences svārstības izraisa absorbciju 3200—3650 cm^{-1} rajonā. Plašo absorbcijas rajonu nosaka iekšmolekulārās un starpmolekulārās ūdeņraža saites. Hidroksil-



1.20. att. 3-metilpentēna-1 infrasarkanais absorbcijas spektrs.

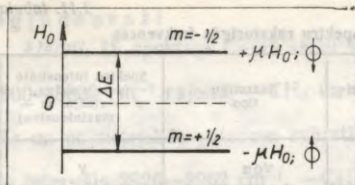
Arēnu infrasarkano absorbcijas spektru raksturīgās frekvences

Struktūras elementi	Viļņu skaitlis ν_{OH} , cm^{-1}	Svārstību tips	Spektru intensitāte (s – spēcīga, v – viedža, m – mazintensīva)		
C—H	3030—3080	ν_{OH}	v		
	1475—1525 1575—1625	} ν_{C-C}	mainīga intensitāte		
	690—710 730—770			} δ_{CH}	s s
	735—770	δ_{CH}	s		
	680—725 750—810 860—900	} δ_{CH}	v s v		
	800—860			δ_{CH}	s
	685—720 770—800			} δ_{CH}	v s
	800—860 860—900	} δ_{CH}	s v		
	810—865 860—900 675—730			} δ_{CH}	s v s

grupas deformācijas svārstības spirtiem novērojamas 1250—1350 cm^{-1} rajonā, fenoliem — 1310—1410 cm^{-1} rajonā. Raksturīgas absorbcijas joslas ir C—O saišu valences svārstībām 1100—1200 cm^{-1} rajonā (sk. 4.1.3.).

Amini. N—H saišu valences svārstības viegli identificējas. Pirmējiem amīniem $-NH_2$ grupas asimetriskās valences svārstības izraisa absorbciju ≈ 3500 cm^{-1} , bet simetriskās valences svārstības ≈ 3400 cm^{-1} . Otrējiem amīniem N—H grupai ir viena absorbcijas josla 3310—3350 cm^{-1} rajonā. Pirmējiem amīniem deformācijas svārstības novērojamas 1580—1650 cm^{-1} rajonā un plata josla 650—900 cm^{-1} rajonā. Deformācijas svārstības otrējiem amīniem ir mazāk intensīvas — absorbcijas joslas novēro 1500—1600 cm^{-1} rajonā.

Aldehīdi un ketoni. Karbonilgrupas C=O valences svārstības ir intensīvas un viegli identificējas (sk. 10.2.2.). Aromātisko karbonilsavienojumu absorbcijas joslu frekvences salīdzinājumā ar piesātinātajiem karbonilsavienojumiem pazeminātas par 25—30 cm^{-1} (konjugācija ar aromātisko gredzenu).



1.21. att. Protona enerģijas līmeņi ārējā magnētiskajā laukā. Magnētiskais spina

$$\text{kvantu skaitlis } m = \pm \frac{1}{2}$$

Infrasarkanos absorbcijas spektrus plaši izmanto savienojumu struktūras noteikšanai un ķīmiskā sastāva kvantitatīvai analīzei dažādos vielu maisījumos. Ar ISS palīdzību var noteikt vielu identitāti, atklāt dažādu funkcionālu grupu klātbūtni un pētīt vielu starpmolekulāro asociāciju. Infrasarkanā absorbcijas spektroskopija dod daudz plašāku informāciju nekā elektronu absorbcijas spektri.

Kodolu magnētiskās rezonanses spektroskopija (KMR). Tā ir radio-spektroskopijas metode, kas pēti elektromagnētiskā lauka enerģijas absorbciju vielā radiofrekvenču diapazonā (viļņu garums 0,1—0,01 cm⁻¹). Ar KMR spektroskopiju var pētīt tādas vielā norisošas mijiedarbības, kas izraisa enerģijas līmeņu ļoti nelielu sašķelšanos. Lai noteiktu spektrāl-liniju formu un frekvences ar sevišķi lielu precizitāti, izmanto radiotehniskās metodes.

Ipaši plaši lieto KMR paveidu — protonu magnētiskās rezonanses (PMR) metodi, ar kuru tiek pētīta elektromagnētiskā lauka enerģijas absorbcija ūdeņraža atomu kodolā.

Vielas paraugu ievietojot spēcīgā magnētiskā laukā, rodas atomu kodolu (PMR spektroskopijā — ūdeņraža atomu kodolu) spina magnētiskā momenta divējāda orientācija: paralēli vai antiparalēli ārējam magnētiskajam laukam H_0 . Tādējādi veidojas divi kodola enerģijas līmeņi E_1 un E_2 . Enerģijas starpība ΔE ir atkarīga no kodola magnētiskām īpašībām un magnētiskā lauka intensitātes (sk. 1.21. att.).

$$\Delta E = h\nu_0 = 2\mu H_0$$

kur h — Planka konstante;

ν_0 — frekvence, Hz, s⁻¹;

μ — kodolu magnētiskais moments (protonam 2,79267);

H_0 — magnētiskā lauka intensitāte.

Enerģija ΔE , kas raksturo pāreju starp enerģijas līmeņiem, atbilst noteiktam radioviļņu absorbcijas spektra rajonam.

Atomu kodoli, kas spējīgi dot KMR signālus, ir ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F un ^{31}P ; kodola spina kvantu skaitlis $I = \frac{1}{2}$. Tie ir atomu kodoli, kas sastāv no pārskaita protoniem un nepārskaita neitroniem vai otrādi. Turpretī

Karbonskābes. Karboksilgrupai raksturīgas divas absorbcijas joslas: karbonilgrupas C=O un hidroksilgrupas OH...O= (karbonskābju dimēri) valences svārstības (sk. 325. lpp.). Veidojoties ūdeņraža saitēm, rodas starpmolekulārie asociāti, tāpēc karbonilgrupu valences svārstības pazeminās par 30—35 cm⁻¹. Samazinoties starpmolekulārai asociācijai, piemēram, karbonskābju esteri molekulās, karbonilgrupu valences svārstības atrodas 1735—1750 cm⁻¹ rajonā (sk. 1.19. att.).

Dažu atomu kodolu raksturojums

Atomu kodoli	Protonu skaits	Neitronu skaits	Spina kvantu skaits, I
^1H	1	0	1/2
^{12}C	6	6	0
^{13}C	6	7	1/2
^{14}N	7	7	1
^{15}N	7	8	1/2
^{16}O	8	8	0
^{19}F	9	10	1/2
^{31}P	15	16	1/2

1.

atomiem ^{12}C , ^{16}O , ^{32}S u. c., kas plaši sastopami organiskajā ķīmijā, $I=0$; notiekot magnētisko momentu savstarpējai kompensācijai, atomu kodoli magnētiskās rezonanses signālus nedod (sk. 1.12. tab.).

Elektronu lokālais magnētiskais lauks, kas molekulā aptver atoma kodolus (piemēram, ūdeņraža kodolus), ekranē (samazina) ārējā magnētiskā lauka H_0 iedarbību uz atoma kodoliem. Tādējādi uz atoma kodolu darbojas nedaudz samazināts magnētiskais lauks — efektīvais lauks H_{ef} :

$$H_{ef} = H_0 - \sigma H_0$$

kur σ — ekranēšanas konstante.

Pētāmās vielas molekulās struktūras faktori (atomu un ķīmisko saišu raksturs) nosaka katra protona, atbilstoši ekranējuma lielumam, noteiktas frekvences elektromagnētiskā starojuma enerģijas absorbciju. Katram ūdeņraža atoma tipam ir savs raksturīgs PMR signāls. Signālu skaits rāda ūdeņraža atomu tipu skaitu, bet signāla intensitāte — vienāda tipa ūdeņraža atomu skaitu. Dažāda tipa protonu signālus, kuri atrodas viens no otra zināmā attālumā, salīdzina ar standartsavienojumu — tetrametilsilāna $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ (TMS) PMR signāliem. Tetrametilsilāna protoni ir spēcīgi ekranēti un sakarā ar visu ūdeņraža atomu ekvivalenci dod tikai vienu signālu. Vietas parauga protonu signālu attālumu līdz standartsavienojuma signālam sauc par ķīmisko nobīdi. Ķīmisko nobīdi mēra bezdimensiju vienībās — miljonās daļās (m. d.).

Ir divas ķīmiskās nobīdes skalas: δ skala (TMS signālu pieņem par 0) un τ skala (TMS signālu pieņem par 10) (sk. 1.22. att.).

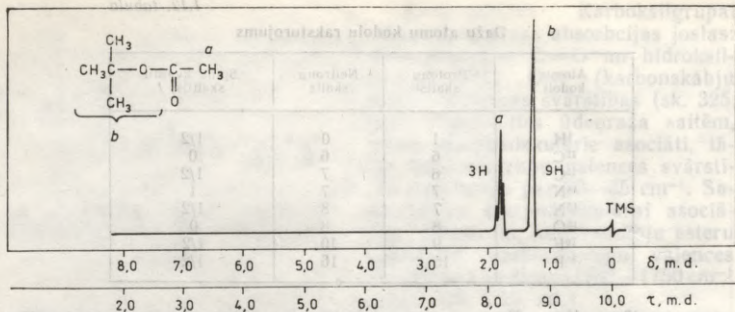
$$\delta = \frac{\nu_{\text{pēt}} - \nu_s}{\nu_0} \cdot 10^6 \text{ (m. d.)}$$

kur $\nu_{\text{pēt}}$ — pētāmās vielas signāla (absorbcijas) frekvence, Hz;

ν_s — standartsavienojuma signāla (absorbcijas) frekvence, Hz;

ν_0 — spektrometra darba frekvence, Hz.

PMR spektrus attēlo grafiski, raksturojot enerģijas absorbcijas intensitāti un radioviļņu frekvenču lielumu vai magnētiskā lauka intensitāti.



1.22. att. *tert*-butilacetāta PMR spektrs.

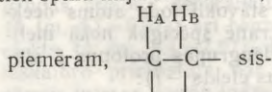
PMR signāli atkarībā no vielas struktūras novērojami dažādos δ skalas rajonos, kā tas parādīts 1.23. att. Piemēram, CH grupas protoni rada ķīmiskās nobīdes no 1,5 līdz 5,5 m. d., CH_2 grupas — no 1,5 līdz 3 m. d., CH_3 grupas — no 0,5 līdz 3,9 m. d. Tādējādi, zinot ķīmiskās nobīdes, varam secināt par protonu saturošo grupu raksturu.

KMR spektrometra pamatā ir spēcīgs elektromagnēts ar maināmu lauka intensitāti H_0 . To mainot, novēro rezonanses signālu. 1.24. att. parādīta kodolu magnētiskās rezonanses spektrometra shēma. Spektrometru darba frekvence ir no 60 līdz 500 MHz, t. i., ar viļņa garumu no 5 līdz 0,6 m. Mūsdienu spektrometri automātiski integrē signālu intensitāti, parādot ekvivalento protonu skaitu molekulā.

	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0, δ, m. d.
TMS												0
$(\text{CH}_3)_3\text{CH}$												1
$-\text{C}\equiv\text{CH}$												2
$>\text{C}=\text{CH}-$												3
CH_2CH_2-												4
$\text{C}(\text{CH}_3)_4$												5
$-\text{O}-\text{CH}_3$												6
$>\text{N}-\text{CH}_3$												7
$\text{Cl}-\text{CH}_2-$												8
$\text{O}_2\text{N}-\text{CH}_2-$												9
$-\text{COOH}$												10
$-\text{SO}_3\text{H}$												11
ArH												12
ArN- CH_3												13

1.23. att. Dažu grupu protonu ķīmiskās nobīdes.

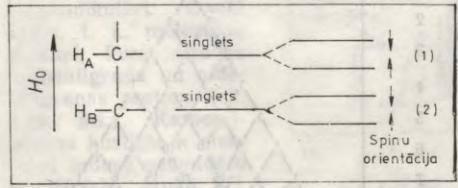
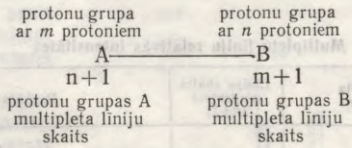
Organisko savienojumu struktūras noteikšanai vērtīgu informāciju sniedz ne vien protonu signāla ķīmiskā nobīde, bet arī spina—spina sadarbība: iegūst PMR signāla sīkstruktūru, kurā vienkāršais protonu signāls (singlets) sašķelts signālu grupā (multipletā). Multiplets raksturo protonu skaitu, starp kuriem notiek spinu mijiedarbība. Tā,



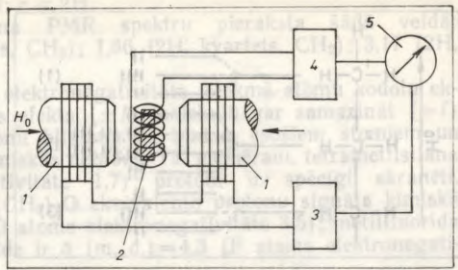
tēmai metilgrupas protona H_A spins var būt orientēts magnētiskā lauka virzienā vai pretēji vērsts. Tāpēc metilgrupas protona H_B summārais magnētiskais lauks var nedaudz palielināties vai samazināties salīdzinājumā ar ārējā magnētiskā lauka intensitāti H_0 . Tādējādi protoni H_A un H_B atrodas divu lokālu (palielinātu un samazinātu) magnētisko lauku ietekmē, kas protona H_B signālu un protona H_A signālu sašķel divās līnijās. PMR spektrā parādās sīkstruktūra ar diviem dubletiem (sk. 1.25. att.).

Propilgrupas protonu spinu sadarbības rezultātā metilgrupas un metilēngrupas C 3 protonu signāliem ir tripleta veids. Metilēngrupa C 2 spektrā parādās kā kvartets (sk. 1.26. att.).

Līniju skaitu, kas veido spektra sīkstruktūru, protonu grupai, piemēram, A—B, nosaka šādi:



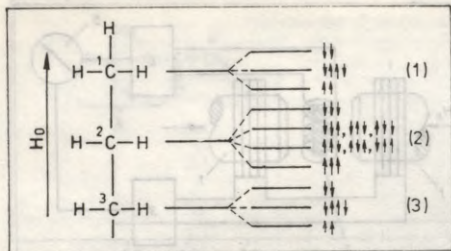
1.25. att. Divu protonu spina—spina sadarbība. Sašķēloties protonu signāliem, spektrā novēro divus dubletus (1; 2) ar multipleta intensitāti 1:1.



1.24. att. Kodolu magnētiskās rezonances spektrometra shēma:

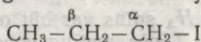
1 — elektromagnēts, 2 — paraugs, 3 — magnētiskā lauka ģenerators, 4 — vadības bloks ar radioviļņu ģeneratoru, 5 — reģistrējošā iekārta.

Mijiedarbojoties protonu grupai A (protonu skaits m) ar protonu grupu B (protonu skaits n), A grupas signāls sašķelās $n+1$ līnijās, bet B signāls — $m+1$ līnijās. Multipleta līniju relatīvās intensitātes nosaka Paskāla trijstūris (sk. 1.13. tab.).



1.26. att. Protonu spina—spina sadarbība propilgrupā. Sašķeloties protonu signāliem, spektrā novēro divus tripletus (1; 3) un kvartetu (2). Multiplēta intensitāte tripletam 1:2:1, kvartetam 1:3:3:1.

vokli (elektronegatīvā halogēna atoma indukcijas efekts $-I$):



Tāpēc metilēngrupas protonu signāls (3,17 m. d.) nobidīts vājākā lauka virzienā. Multiplētu intensitāšu attiecība ir 3:2:2, kas atbilst protonu skaitam. Ekvivalento protonu skaitu molekulā parāda spektra signālu integrālās intensitātes. Zinot integrālās liknes pakāpienu attiecību $a:b:c=3,3:2,3:2,0$ un kopējo protonu skaitu molekulā, var noteikt protonu relatīvo skaitu uz katru integrālās liknes vienību.

$$\frac{7\text{H}}{7,6 \text{ vienības}} = 0,92 \text{ H uz vienu vienību}$$

$$a = 0,92 \cdot 3,3 = 3,03; b = 0,92 \cdot 2,3 = 2,1; c = 0,92 \cdot 2 = 1,84.$$

1.13. tabula

Multiplētu līniju relatīvās intensitātes

Ekvivalento protonu skaits (n)	Signāla veids	Līniju skaits multiplētā ($n+1$)	Paskāla trijstūris
1	Duplets	2	1 1
2	Triplets	3	1 2 1
3	Kvartets	4	1 3 3 1
4	Kvintets	5	1 4 6 4 1
5	Sekstets	6	1 5 10 10 5 1
6	Septets	7	1 6 15 20 15 6 1
7	Oktets	8	1 7 21 35 35 21 7 1

Tādējādi *a* ir 3H; *b* ir 2H; *c* ir 2H.

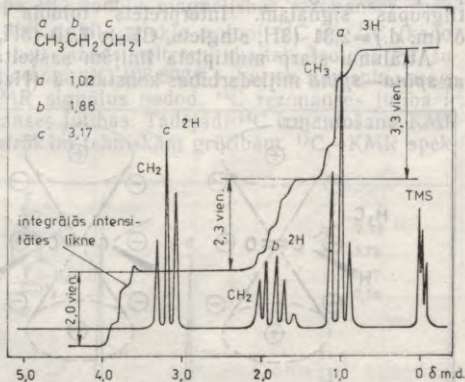
Interpretētu 1-jodpropāna PMR spektru pieraksta šādā veidā: δ (m. d.) = 1,02 (3H, triplets, CH₃); 1,86 (2H, kvartets, CH₂); 3,17 (2H, triplets, CH₂).

Kā jau atzīmēts, atomu elektronegativitāte ietekmē atomu kodolu ekranējumu. Atoma indukcijas efekts ($\pm I$) molekulā var samazināt ($-I$) vai palielināt ($+I$) elektronu blīvumu uz blakus esošiem atomiem un ietekmēt protonu signālu ķīmiskās nobīdes. Tā, piemēram, tetrametilsilāna (CH₃)₄Si (Si elektronegativitāte 1,7) protoni ir spēcīgi ekranēti, δ (m. d.) = 0; dimetilētera (CH₃)₂O ekvivalento protonu signāla ķīmiskā nobīde ir δ (m. d.) = 3,27 (O atoma elektronegativitāte 3,5); metilfluorīda CH₃F protonu ķīmiskā nobīde ir δ (m. d.) = 4,3 (F atoma elektronegativitāte 4,1).

Ar indukcijas efektu nevar izskaidrot acetaldehīda CH₃CHO aldehīdgrupas protona deekranējumu un signālu nobīdi vājākā lauka virzienā (δ (m. d.) = 9,97); arī benzola cikla protoniem ir raksturīgs deekranējuma efekts (δ (m. d.) = 7,27). Protonu signālu it kā anomālo ķīmisko nobīdi izskaidro priekšstats par anizotropiem efektiem. Anizotropiju* izraisa atomu grupas, kurās inducējas sekundārie magnētiskie lauki, kas ietekmē blakus esošo protonu ekranējumu. Tādas atomu grupas ir karbonilgrupa, benzola cikls, C—C divkāršā saite un triskāršā saite, tātad grupas ar «kustīgiem» π elektroniem.

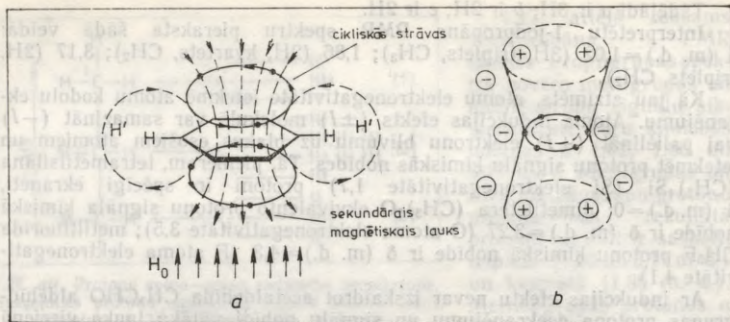
Benzola cikla ārējais magnētiskais lauks H_0 izraisa 6 π elektronu sistēmā cikliskās strāvas (sk. 1.28. att.) un inducē cikla sekundāro magnētisko lauku H^1 . Ja inducētais magnētiskais lauks summējas ar ārējo magnētisko lauku ($H_0 + H^1$), tad lauks, kurā atrodas ar benzola ciklu saistītie protoni, kļūst lielāks par sākotnēji pielikto, un tā rezultātā protoni ir deekranēti (ja inducētais magnētiskais lauks H^1 vērsts preti ārējam magnētiskam laukam H_0 , tad protons ir ekranēts).

Acetaldehīda molekulā ārējais magnētiskais lauks H_0 vērsts perpendikulāri C=O saitei, t. i., molekulas plaknei, kurā atrodas karbonilgrupa un aldehīdgrupas protoni (sk. 1.29. att.). Karbonilgrupas kustīgie π elektroni inducē sekundāro magnētisko lauku H^1 ,



1.27. att. 1-jodpropāna PMR spektrs.

* Anizotropija (no grieķu valodas vārda *anisos* — nevienāds, *tropos* — virziens) ir vielas magnētisko u. c. īpašību atkarība no virziena.



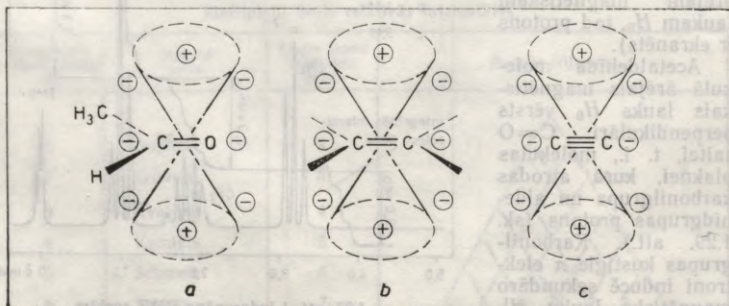
1.28. att. Benzola cikla π elektronu sistēmas cikliskās strāvas deekranē protonus: a — cikliskās strāvas benzola molekulā; b — benzola cikla anizotropais konuss.

kurš summējas ar lauku H_0 . Tā rezultātā π elektronu magnētiskais lauks ekranē konusa pamatni virs un zem C=O saites, bet vienlaicīgi, vienādā mērā deekranē konusa sānvirsmu, kur atrodas protoni. Tādējādi molekulas plaknē esošais protons tiek deekranēts.

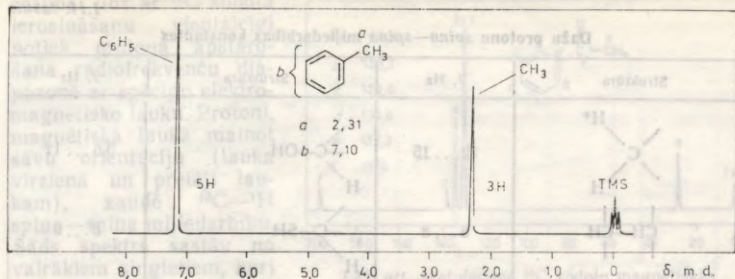
1.29. attēlā redzami t. s. anizotropie konusi arī C—C dubultsaitei un trīskāršai saitei. Konusa rajonā esošie protoni ar «+» zīmi ir ekranēti, bet ar «-» zīmi — deekranēti.

Toluola PMR spektrā (sk. 1.30. att.) redzamas divas linijas. Benzola cikla ekvivalento protonu singleta ķīmiskā nobīde ir 7,10 m. d. Metilgrupas protonu signāla forma ir līdzīga 4-metoksitoluola (sk. 1.31. att.) metilgrupas signālam. Interpretēts toluola PMR spektra pieraksts: δ (m. d.) = 2,31 (3H, singlets, CH_3); 7,10 (5H, singlets, C_6H_6).

Attālumu starp multipleta linijām sašķeltā protona signālā raksturo ar *spina—spina* mijiedarbības konstanti J (Hz). Šis lielums ir atkarīgs no



1.29. att. Anizotropie konusi karbonilgrupai (a), dubultsaitei (b) un trīskāršai saitei (c). Ekranētas (+) un deekranētas (-) $>\text{C}=\text{O}$, $>\text{C}=\text{C}<$ un $-\text{C}\equiv\text{C}-$ saišu zonas.

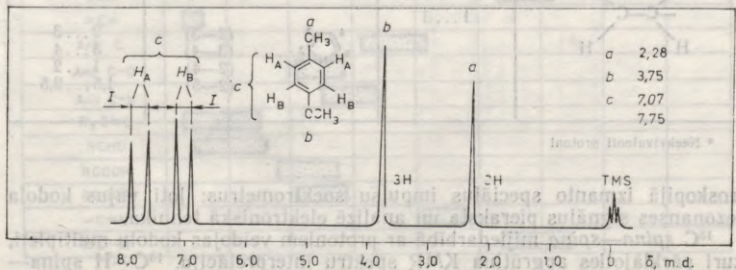


1.30. att. Toluola PMR spektrs.

ķīmisko saišu skaita un rakstura satrp atomu kodoliem, bet to neietekmē spektrometra darba frekvence. Dažas spina—spina mijiedarbības konstantes minētas 1.14. tabulā.

1.31. attēlā redzams 4-metoksitoluola PMR spektrs. Protonu H_A un H_B (vai H_B un H_A) spina—spina mijiedarbības rezultātā protonu signāli sašķelti divos dubletes; abiem dubletiem spina—spina mijiedarbības konstante $J=9$ Hz. Metilgrupu un metoksigrupu protonu singletiem ķīmiskās nobīdes ir 2,28 un 3,75 m. d. Aromātiskā gredzena protonu signāli nobīdīti vājākā lauka virzienā (anizotropais efekts): δ (m. d.) = 7,05 ($2H_B$, dublets, C_6H_4); 7,75 ($2H_A$, dublets, C_6H_4).

^{13}C kodolu magnētiskās rezonanses spektroskopija (^{13}C — KMR). Pēdējos gadu desmitos vielu identificēšanai un struktūras noskaidrošanai plaši izmanto oglekļa izotopa ^{13}C kodolu magnētiskās rezonanses spektroskopiju. Dabā sastopami divi stabili oglekļa izotopi ^{12}C un ^{13}C (kodolam vienāds protonu skaits, bet dažāds neitronu skaits). Izotops ^{13}C sastāda tikai 1,108% no pamatzotopa ^{12}C (98,892%), kuram nav spina magnētiskā momenta un tas KMR signālus nedod. ^{13}C rezonanses jutība ir tikai 1,6% no protonu rezonanses jutības. Tādējādi ^{13}C izmantošana KMR spektroskopijā saistīta ar vairākām tehniskām grūtībām. ^{13}C —KMR spek-



1.31. att. 4-metoksitoluola PMR spēktrs.

Dažu protonu spina—spina mijiedarbības konstantes

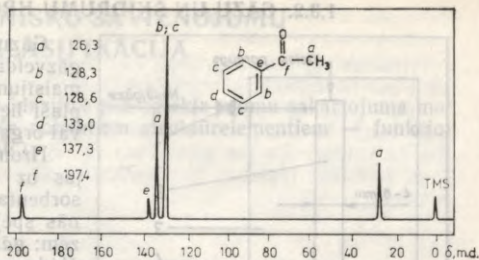
Struktūra	<i>J</i> , Hz	Struktūra	<i>J</i> , Hz
	12...15		3,5...11
	6...8		6...9
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$	6,7...7,2		5...9
$\text{CH}_3\text{-CH-CH}_3$	5,7...6,8		2...5
	0,5...3		o 7...10 m 2...3 p 1
	6...14	(2-3)	1...2
	11...18	(3-4)	3...4
	1...3	(2-4)	0...1
		(2-5)	1...2
		(2-3)	4,5...6
		(3-4)	3...5
		(2-4)	1...2
		(2-5)	3...4
		(2-3)	2...3
		(3-4)	3...4
		(2-4)	1...2
		(2-5)	1,5...2,5

* Neekvivalenti protoni

troskopijā izmanto speciālus impulsu spektrometrus: ļoti vājus kodola rezonanses signālus pieraksta un analizē elektroniskā tehnika.

^{13}C spina—spina mijiedarbībā ar protoniem veidojas kodolu multiplēti, kuri pārklājoties aprūrina KMR spektru interpretāciju. ^{13}C —H spina—spina mijiedarbību var novērst, uzņemot spektrus divkāršas rezonanses

režīmā: līdz ar ^{13}C kodola jerosināšanu vienlaicīgi notiek protona apstarošana radiofrekvenču diapazonā ar spēcīgu elektromagnētisko lauku. Protoni, magnētiskā laukā mainot savu orientāciju (lauka virzienā un pretēji laukam), zaudē $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ spina—spina mijiedarbību. Šāds spektrs sastāv no vairākiem singletiem, kuri atbilst dažāda rakstura oglekļa atomiem (sk. 1.32. att.).



1.32. att. Acetofenona ^{13}C kodolu magnētiskās rezonanses spektrs.

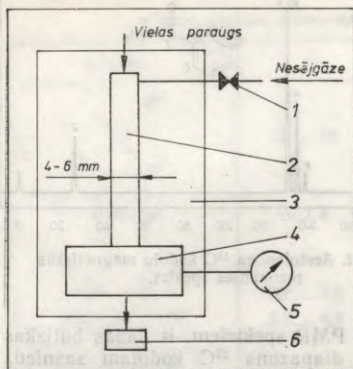
^{13}C —KMR spektriem, salīdzinot ar PMR spektriem, ir dažas būtiskas īpatnības. Signālu ķīmiskās nobīdes diapazons ^{13}C kodolam sasniedz 200—230 m. d., kas ievērojami pārsniedz protonu signālu ķīmisko nobīdi (≈ 10 m. d.). Tāpēc ^{13}C —KMR spektri precīzāk uztver vielu ķīmiskos efektus. ^{13}C —KMR spektri sniedz informāciju par molekulas oglekļa skeletu un funkcionālām grupām, kas nesatur protonus ($\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{N}$, $\text{C}=\text{S}$, COOR u. c., sk. 1.33. att.).

^{13}C —KMR spektroskopiju plaši izmanto dabas vielu un biopolimēru pētīšanai. PMR spektroskopija komplicētu savienojumu struktūras noskaidrošanai dod nepietiekamu informāciju. Tā, piemēram, izmantojot ^{13}C —KMR spektru, var noskaidrot ogļhidrātu glikozidiskās hidroksilgrupas telpisko novietojumu (α vai β anomērs). Holesterīnam (sk. 103. lpp.), kura molekulā ir 27 neekvivalenti oglekļa atomi, ir iegūts ^{13}C —KMR spektrs ar visu signālu diferenciaciju.

	225	200	175	150	125	100	75	50	25	0	δ, m. d.
TMS											0
Alkēni											120-140
Alkēni											120-140
$\text{C}\equiv\text{C}$											70-90
$=\text{C}=\text{C}$											110-140
Aril C											120-140
Aril C-O											150-170
Aril C-N											150-170
$\text{R}_2\text{C}=\text{O}$											190-210
RCHO											190-210
RCOOH											160-180
RCOOR											160-180
$-\text{C}\equiv\text{N}$											110-130
$\equiv\text{C}-\text{O}$											70-90

1.33. att. Dažu grupu ^{13}C ķīmiskās nobīdes.

1.3.2. GĀZU UN ŠĶIDRUMU HROMATOGRĀFIJA



1.34. att. Gāzu-šķidruma hromatogrāfa shēma:

1 — nesējgāzes regulētājs, 2 — adsorbcijas kolonna (nekustīgā šķidruma fāze + nesēja), 3 — termostats, 4 — detektors, 5 — reģistrējošā iekārta, 6 — sadalītā maisījuma uztveršana.

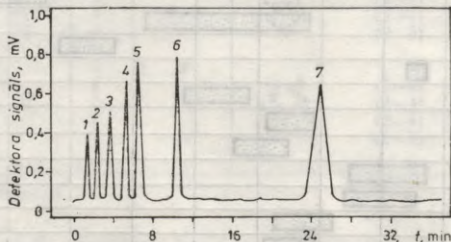
Gāzu hromatogrāfija ir efektīva gāzveida vai iztvaicējamu vielu maisījumu sadalīšanas metode. To plaši lieto kvalitatīvai un kvantitatīvai organisko vielu analīzei.

Hromatogrāfiskā analīze pamatojas uz vielu dažādu adsorbciju uz sorbenta virsmas vai arī sadalīšanās spēju starp divām dažādām fāzēm: gāze—šķidrums vai šķidrums—šķidrums (sadalījuma hromatogrāfija).

Sadalāmo maisījumu ar nesējgāzes plūsmu ievada adsorbcijas kolonnā, kur notiek vielu sadalīšanās starp gāzi (eluentu) un šķidruma slāni (nekustīgo fāzi) uz sorbenta (nesēja) virsmas. Organisko vielu saturu nesējgāzē, kura izplūst no kolonnas, nosaka ar detektoru un grafiski reģistrē pašrakstītais (sk. 1.34. att.). Gāzu—šķidruma hromatogramma dota 1.35. attēlā.

Gāzu hromatogrāfijā par sorbentiem izmanto dažādus silikātu materiālus. Par nekustīgo fāzi lieto silikonu eļļu, parafīnu un poliesterus. Nesējgāze — ūdeņradis, hēlijs, slāpeklis, argons, oglekļa (II) oksīds — vienlaikus ir arī vielu maisījumu šķīdinātājs (eluentis).

Analizējot spirtu maisījumu, hromatogrammas likņu forma mainās atkarībā no spirtu molekulasmasas un molekulu asociācijas rakstura (sk. ūdeņraža saite). Tā, piemēram, benzilspirtam (sk. 1.35. att.) ir platāks «pīķis» un ievērojami lielāks aiztures laiks nekā alifātiskiem spirtiem.



1.35. att. Alifātisko spirtu un benzilspirta maisījumu hromatogramma:

1 — metanols, 2 — etanols, 3 — 1-propanols, 4 — 1-butānols, 5 — 1-pentanols, 6 — 1-heksānols, 7 — benzilspirts (kolonnas izmēri 6 mm×4 m, nekustīgā fāze — polietilēnglikols, temperatūra 225 °C).

1.4. ORGANISKO SAVIENOJUMU KLASIFIKĀCIJA

Organiskos savienojumus klasificē pēc oglekļa atomu sakārtojuma molekulā (sk. 1.15. tab.) un pēc noteiktiem struktūrelementiem — funkcionālajām grupām (sk. 1.16. tab.).

1.

1.15. tabula

Iedalījums	Raksturīgas pazīmes, piemēri
<p>Acikliskie (alifātiskie) savienojumi</p>	<p>Satur vajējas oglekļa atomu virknes. Var būt nesazarotas un sazarotas virknes ar vienkāršām, divkāršām un trīskāršām saitēm starp oglekļa atomiem.</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{cccc} & & & \\ -C & -C & -C & -C- \\ & & & \end{array}$ </div> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{ccc} & & \\ -C & -C & -C- \\ & & \\ & & \\ & & C \\ & & \end{array}$ </div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center; margin-top: 10px;"> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{cccc} & & & \\ -C & -C & -C & =C- \\ & & & \end{array}$ </div> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{cccc} & & & \\ & & & -C \\ & & & \\ -C & =C & -C & -C- \\ & & & \end{array}$ </div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center; margin-top: 10px;"> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{cccc} & & & \\ -C & =C & -C & =C- \\ & & & \end{array}$ </div> </div>
<p>Karbocikliskie savienojumi</p> <p style="margin-left: 20px;">Alicikliskie savienojumi</p> <p style="margin-left: 20px;">Aromātiskie savienojumi</p>	<div style="text-align: center; margin-bottom: 10px;"> </div> <p>Oglekļa atomu virknes saslēgušās dažāda lieluma ciklos, kuros ir dažāds skaits dubultsaitiņu</p> <div style="text-align: center; margin-bottom: 10px;"> </div> <p>Satur ciklisku seslocekļa gredzenu ar trim dubultsaitiēm</p>
<p>Heterocikliskie savienojumi</p>	<p>Ciklisko ogļūdeņražu atvasinājumi. Viens vai vairāki oglekļa atomi aizvietoti ar citu elementu atomiem (heteroatomiem)</p> <div style="text-align: center; margin-bottom: 10px;"> </div> <p>X ir O, S, N vai NH</p>

1.4.1. FUNKCIONĀLĀS GRUPAS

Atomus vai atomu grupas, kas nosaka savienojuma ķīmiskās īpašības, sauc par funkcionālajām grupām (aizvietotājiem).

Pēc šīm grupām organiskos savienojumus iedala klasēs (sk. 1.16. tab.). Savienojumi ar vienādām funkcionālām grupām veido homoloģiskās rindas. Rindas atsevišķus locekļus sauc par homoloģiem. Homoloģu fizikālās īpašības rindā secīgi mainās, bet ķīmiskās īpašības maz atšķiras.

1.16. tabula

Organisko savienojumu iedalījums pēc funkcionālajām grupām

Savienojumu klase	Funkcionālā grupa (aizvietotājs)	Atvasinājuma formula*
Halogēnatvasinājumi	X ir F, Cl, Br, I (halogēna atoms)	RX, ArX
Spirti, fenoli	—OH (hidroksilgrupa)	R—OH, ArOH
Aldehīdi	—CHO (aldehīdgrupa)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{RC} \\ \backslash \\ \text{H} \end{array}, \quad \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{ArC} \\ \backslash \\ \text{H} \end{array}$
Ketoni	—CO (ketogrupa)	R ₂ CO, Ar ₂ CO
Karbonskābes	—COOH (karboksilgrupa)	R—COOH, Ar—COOH
Nitrosavienojumi	—NO ₂ (nitrogrupa)	R—NO ₂ , Ar—NO ₂
Amini	—NH ₂ (aminogrupa)	R—NH ₂ , Ar—NH ₂
Azosavienojumi	—N=N— (azogrupa)	Ar—N=N—Ar
Eteri	—O— (ēteru grupa)	R—O—R, Ar—O—Ar
Esteri	—COOR' (esteru grupa)	R—COOR', Ar—COOR'
Sulfoskābes	—SO ₃ H (sulfogrupa)	R—SO ₃ H, Ar—SO ₃ H

*R — alkilgrupa (ogļūdeņraža atlikums).

Ar — arilgrupa (aromatiskā ogļūdeņraža atlikums).

1.5. ORGANISKO SAVIENOJUMU NOMENKLATŪRA

Attīstoties organiskajai ķīmiķijai, izveidojās vairākas savienojumu nosaukšanas sistēmas. Vēsturiski vispirms radās *triviālā** nomenklatūra, kura bija cieši saistīta ar savienojumu atklāšanu vai iegūšanu. Visbiežāk triviālos nosaukumus lieto dabas vielām, kā arī rūpniecībā un sadzīvē izmantojamiem sintētiskiem savienojumiem, jo šie nosaukumi ir vienkārši un īsi, piemēram, skudrskābe, urīnviela, izoprēns, indigo u. c. Taču šādi nosaukumi neraksturo savienojuma struktūru.

19. gs. vidū sakarā ar strauju organiskās ķīmijas uzplaukumu radās *racionālā*** nomenklatūra. Saskaņā ar šo nomenklatūru savienojuma

* No latīņu valodas vārda *trivialis* — parasts, ikdienišķs.

** No latīņu valodas vārda *rationalis* — saprātīgs.

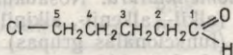
nosaukumu veido no savienojuma struktūras pamatelementiem. Savienojuma nosaukums ietver pamattipa nosaukumu un aizvietotāju nosaukumus. Tā, piemēram, piesātinātās ogļūdeņražus uzskata par metāna atvasinājumiem, nepiesātinātās ogļūdeņražus — par etilēna vai acetilēna atvasinājumiem:

	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
CH_4	tetrametilmetāns
metāns	
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$
etilēns	dimetilētilēns
$\text{HC}\equiv\text{CH}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_3$
acetilēns	dietilacetilēns
$\text{R}-\text{CO}-\text{R}'$	$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_2\text{CH}_3$
ketons	metilētilketons

Vienkāršu organisko savienojumu nosaukšanai racionālo nomenklatūru izmanto arī patlaban.

Pirmā oficiālā organisko savienojumu nomenklatūra tika apstiprināta starptautiskajā ķīmiķu kongresā Zenēvā 1892. gadā, un tā pazīstama ar nosaukumu *Zenēvas nomenklatūra* vai *oficiālā nomenklatūra*. Nosaukumu veidošana pēc šīs sistēmas balstās uz četriem pamatprincipiem:

- 1) savienojuma nosaukuma pamatā ir aizvietošanas princips;
- 2) pieņēmums, ka organiskie savienojumi ir ogļūdeņražu atvasinājumi;
- 3) aizvietotājus (struktūrelementus) norāda ar piedēkļiem (prefiksiem) un izskaņu (sufiksiem, piedēkļiem);
- 4) aizvietotāju (struktūrelementu) atrašanās vietu nosaka numerācijas sistēma. Piemēram:



5-hlorpentanāls-1

Jaunus papildinājumus un ieteikumus Zenēvas nomenklatūrai pieņēma Lježas kongress 1930. gadā, nemainot šīs nomenklatūras pamatprincipus.

Kopš 1947. gada ar organisko savienojumu nomenklatūras pilnveidošanu nodarbojas Starptautiskā teorētiskās un praktiskās ķīmijas apvienība (IUPAC*). 1957. un 1965. gadā IUPAC kongresi izdarīja precizējumus ogļūdeņražu nomenklatūrā, rekomendēja ogļūdeņražu funkcionālo atvasinājumu un heterociklisko savienojumu nomenklatūru. Tādējādi Zenēvas nomenklatūras vietā tika rekomendēta IUPAC nomenklatūra, kura pašlaik ieviesta ne tikai zinātniskajā literatūrā, bet arī mācību grāmatās.

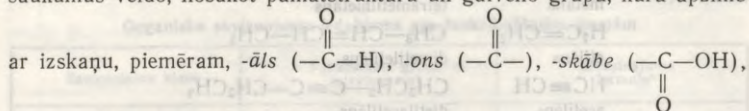
IUPAC nomenklatūras pamatprincips ir šāds: savienojumu nosaukumiem jābūt vienkāršiem un precīziem. Ieteikts arī respektēt nomenklatūru, kura jau plaši ieviesusies praksē. IUPAC nomenklatūrā apkopotas vairā-

* IUPAC — International Union of Pure and Applied Chemistry.

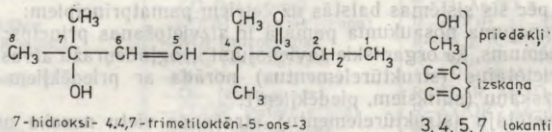
kas nosaukumu veidošanas sistēmas, no kurām svarīgākās ir radikāli funkcionālā (racionālā) nomenklatūra, aizvietojošā un aizstājošā nomenklatūra, pussistemātiskā un triviālā nomenklatūra.

Aizvietojošā nomenklatūra. Veidojot piesātināto un nepiesātināto ogļūdeņražu nosaukumus, ogļūdeņražus ar sazarotu virkni uzskata par atbilstošu nesazarotu ogļūdeņražu atvasinājumiem, kuros ūdeņraža atomi aizvietoti ar dažādām grupām.

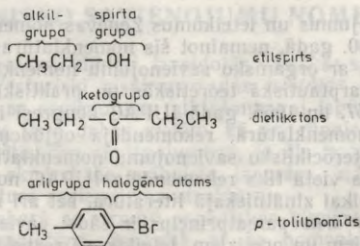
Nosaukuma sakni veido pēc garākās oglekļa atomu virknes (galvenās virknes). Nosaucot atzarojumus, ar cipariem (lokantiem) norāda to atrastās vietu galvenajā virknē. Ogļūdeņražu funkcionālo atvasinājumu nosaukumus veido, nosakot pamatstruktūru un galveno grupu, kuru apzīmē



-tiols (-SH) (sk. 1.17. tab.). Galvenās virknes nosaukumos izskaņas ir šādas: alkāniem -āns , alkēniem -ēns un alkīniem -ins . Aizvietotājus apzīmē ar piedēkļiem, piemēram, *hlor-* (Cl), *brom-* (Br), *fluor-* (F), *nitro-* (NO_2), *amino-* (NH_2), *hidroksi-* (OH) u. c. Virknes numerāciju sāk no tā virknes gala, kuram tuvāk ir galvenā grupa (vai arī aizvietotāji). Aizvietotājus sakārto no vienkāršākā uz sarežģītāko vai alfabētiskā secībā. Galvenās grupas sakārto vecuma (prioritātes) samazināšanās secībā (sk. 1.17. tab.). Piemēram:

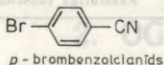


Radikāli funkcionālā nomenklatūra. Nosaukumus veido no ogļūdeņraža atlikumu nosaukuma (alkil-, alkenil-, alkīnil-, aril-) un ogļūdeņraža funkcionālā atvasinājuma (funkcionālās grupas) nosaukuma. Funkcionālās grupas izskaņu radikāli funkcionālā nomenklatūrā nelieto. Piemēram:



Radikāli funkcionālā nomenklatūrā visbiežāk lietotās savienojumu klases minētas 1.18. tabulā, kurā funkcionālās grupas sakārtotas vecuma sa-

mazināšanās secībā. Aizvietotājus, kuri nav minēti 1.17. tabulā, apzīmē ar priedēkļiem. Piemēram:



Br - priedēklis
 CN - funkcionālā grupa

1.17. tabula

Svarīgāko grupu priedēkļi un izskaņa aizvietojošā nomenklatūrā (savienojumu klases un funkcionālās grupas sakārtotas vecuma samazināšanās secībā)

Savienojumu klase	Formula*	Priedēklis	Izskaņa
Katjoni	—	-onijo-	-onija
Karbonskābes	—COOH —(C)OOH	Karboksi-	-karbonskābe -skābe
Sulfoskābes	—SO ₃ H	Sulfo-	-sulfoskābe
Karbonskābju sāļi	—COO [⊖] M [⊕] —(C)OO [⊖] M [⊕]	—	M... karboksilāts M... āts
Esteri	—COOR —(C)OOR	R-oksikarbonij-	R... karboksilāts R... āts
Karbonskābju halogenīdi	—COHal	Haloformil-	-karbonihaloge- nīds
Amīdi	—CO—NH ₂ —(C)ONH ₂	Karbamoil-	-karboksiamīds -amīds
Nitrili	—C≡N —(C)≡N	Ciano-	-karbonitrils -nitrils
Aldehīdi	—CHO —(C)HO	Formil- Okso-	-karbaldehīds -āls
Ketoni	>(C)=O	Okso-	-ons
Spirti	—OH	Hidroksi-	-ols
Fenoli	—OH	Hidroksi-	—
Tioli	—SH	Merkapto-	-tiols
Amīni	—NH ₂	Amino-	-amīns
Eteri	—OR	R-oksi-	—
Sulfīdi	—SR	R-tio-	—
Peroksīdi	—O—OR	R-dioksi-	—

* (C) — oglekļa atoms ietilpst virknes numerācijā.

1.18 tabula

Dažas funkcionālo savienojumu klases, kuru nosaukumus lieto radikāli funkcionālā nomenklatūrā

Savienojumu klase	Raksturīgā funkcionālā grupa
Karbonskābju un sulfoskābju funkcionālie atvasinājumi	R—COY R—SO ₂ Y Y ir hidroksīds > fluorīds > hlorīds > bromīds > jodīds > cianīds
Nitrili (cianīdi), izocianīdi	—CN, —NC
Ketoni	> CO
Spirti	—OH
Hidroperoksīdi	—O—OH

Savienojumu klase	Raksturīgā funkcionālā grupa
Eteri vai oksīdi	—O—
Sulfīdi, sulfoksīdi, sulfoni	$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{—S—} \\ \\ \text{O} \end{array} $
Fluorīdi, hlorīdi, bromīdi, jodīdi	—F, —Cl, —Br, —I

Šajā organiskās ķīmijas kursā galvenokārt izmantota IUPAC nomenklatūra. Likumi, kuri jāievēro nomenklatūras veidošanā, apskatīti katrai savienojumu klasei atsevišķi.

Savienojumu klase	Raksturīgā funkcionālā grupa
Karbonskābes	—COOH
Aldehīdi	—CHO
Ketoni	—C(=O)—
Sērūdeņradis	—SH
Aminu savienojumi	—NH ₂ , —NH—
Alkoholi	—OH
Halogēnūdeņradis	—X (X = Cl, Br, I)
Radikāli	•

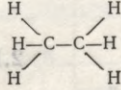
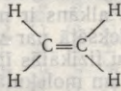
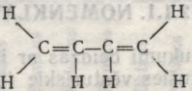
Savienojumu klase	Raksturīgā funkcionālā grupa
Radikāli	•
Ketoni	—C(=O)—
Aldehīdi	—CHO
Sērūdeņradis	—SH
Aminu savienojumi	—NH ₂ , —NH—
Alkoholi	—OH
Halogēnūdeņradis	—X (X = Cl, Br, I)
Karbonskābes	—COOH

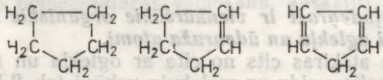
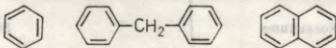
2. OGLŪDEŅRAŽI

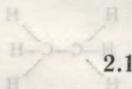
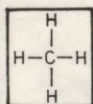
Oglūdeņraži ir vienkāršākie organiskie savienojumi, kuru molekulās ir tikai oglekļa un ūdeņraža atomi.

Tie atšķiras cits no cita ar oglekļa un ūdeņraža atomu skaitu molekulā, saišu veidu un molekulu uzbūvi (sk. 2.1. tab.).

2.1. tabula
Oglūdeņražu iedalījums

Nosaukums	Struktūras Ipatnības
<p>Alkāni (parafīni)</p> <p>C_nH_{2n+2}</p> <p>n — vesels skaitlis</p>	<p>Piesātināti ogļūdeņraži, ko veido nesazarotas vai sazaro- rotas oglekļa atomu virknes. Visi oglekļa atomi saistīti savā starpā ar vienkāršām saitēm, piemēram,</p> 
<p>Alkēni (olefīni)</p> <p>C_nH_{2n}</p>	<p>Nepiesātināti ogļūdeņraži, ko veido nesazarotas vai sa- zarotas oglekļa atomu virknes. Divi oglekļa atomi saīs- tīti savā starpā ar dubultsaiti, piemēram,</p> 
<p>Alkadiēni</p> <p>C_nH_{2n-2}</p>	<p>Nepiesātināti ogļūdeņraži, ko veido nesazarotas vai sazarotas oglekļa atomu virknes. To molekulās ir divas dubultsaites, piemēram,</p> 

Nosaukums	Struktūras īpatnības
Alkīni (acetilēni) C_nH_{2n-2}	Nepiesātināti ogļūdeņraži, ko veido nesazarotas vai sazarotas oglekļa atomu virknes. Divi oglekļa atomi saistīti savā starpā ar trīskāršo saiti, piemēram, $H-C \equiv C-H$
Cikloalkāni, cikloalkēni, cikloalkadiēni	Piesātināti un nepiesātināti cikliski ogļūdeņraži. To molekulās starp oglekļa atomiem ir vienkāršās un divkāršās saites, piemēram, 
Arēni (aromātiskie ogļūdeņraži)	Molekulā ir viens vai vairāki sešlocekļu gredzeni ar trim konjugētām dubultsaitēm, piemēram, 



2.1. ALKĀNI

Alkāni ir piesātinātie ogļūdeņraži. To molekulās oglekļa atomi savā starpā saistīti ar vienkāršām saitēm, bet visas pārējās oglekļa vērtības piesātinātas ar ūdeņraža atomiem.

Visvienkāršākais alkāns ir metāns CH_4 . Katrs nākamais rindas loceklis atšķiras no iepriekšējā par vienu $-CH_2-$ grupu (homoloģiskā rinda, sk. 2.2. tab.). Alkānu fizikālās īpašības likumsakarīgi mainās, palielinoties oglekļa atomu skaitam molekulā. Homologu rindas locekļiem piemīt līdzīgas ķīmiskās īpašības.

2.1.1. NOMENKLATŪRA UN IZOMERIJA

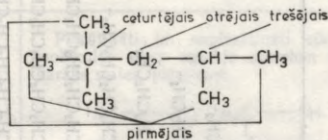
Alkānu nosaukumi beidzas ar izskaņu -āns. Četriem pirmajiem homoloģiem saglabājušies vēsturiskie (triviālie) nosaukumi. Sākot ar pentānu, nosaukumi darināti no grieķu skaitļa vārdiem.

Alkānu homoloģiskā rinda

Sistemā-tiskais nosaukums (IUPAC)	Strukturformula	Izomēru skaits	Alkilgru-pas no-saukums	Alkilgrupas formula
Metāns	CH_4	1	Metil-	CH_3^-
Etāns	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	1	Etil-	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2^-$
Propāns	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	1	Propil-	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2^-$
Butāns	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	2	Butil-	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2^-$
Pentāns	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	3	Amil-	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2^-$
Heksāns	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	5	Heksil-	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2^-$
Heptāns	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	9	Heptil-	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2^-$
Oktāns	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	18	Oktil-	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2^-$
Nonāns	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	35	Nonil-	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2^-$
Dekāns	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	75	Decil-	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2^-$

Atņemot alkāna molekulai vienu ūdeņraža atomu, iegūst alkāna atlikumu, kuru sauc par alkilgrupu. Atlikuma nosaukumu atvasina no alkāna nosaukuma, aizstājot izskaņu -āns ar izskaņu -il. Vispārīgā veidā alkilgrupas apzīmē ar R—.

Sazaroto alkilgrupu nosaukumu veido, pamatojoties uz oglekļa atomu saistību ar citiem oglekļa atomiem. Atkarībā no tā, ar cik oglekļa atomiem savienots attiecīgais oglekļa atoms, to sauc par *pirmējo*, *otrējo*, *trešējo* un *ceturto* oglekļa atomu:



Atkarībā no oglekļa atoma saistības veida arī alkilgrupas iedala pirmējās, otrējās un trešējās grupās.

Alkilgrupas (C_nH_{2n+1})

<p>Pirmējā alkilgrupa R—CH₂—</p>	<p>▶ CH₃CH₂— CH₃CH₂CH₂— CH₃—CH—CH₂— CH₃</p>	<p>etil- propil- izobutil-</p>
<p>Otrējā alkilgrupa R—CH— R</p>	<p>▶ CH₃—CH— CH₃ CH₃—CH₂—CH— CH₃</p>	<p>izopropil- (<i>sek</i>-propil-) <i>sek</i>-butil-</p>
<p>Trešējā alkilgrupa R R—C— R</p>	<p>▶ CH₃ CH₃—C— CH₃</p>	<p><i>terc</i>-butil-</p>

Sākot ar butānu, alkānu rinda var būt gan nesazarota, gan sazarota (struktūrizomērija). Izomēru skaits strauji pieaug, palielinoties oglekļa atomu skaitam alkānu molekulā (sk. 2.3. tab.). Alkānus ar nesazarotu oglekļa atomu virkni sauc par normāliem alkāniem (*n*-alkāni). Ja oglekļa atomu virkne ir sazarota, tad alkāna nosaukumam pievieno priedēkli *izo-* (*izoalkāni*).

Izoalkānu nosaukumus veido, pamatojoties uz garāko nesazaroto oglekļa atomu virkni. Lai noteiktu tādu virkni, oglekļa atomus numurē. Ja molekulā ir vairākas vienādas alkilgrupas, to skaitu norāda ar grieķu valodas skaitļa vārdiem (di-, tri-...) (sk. 2.4. tab.).

2.3. tabula

Alkānu izomēru skaits

Formula	Izomēru skaits	
	aprēķinātais	sintezētais
C ₅ H ₁₂	3	3
C ₁₀ H ₂₂	75	75
C ₁₅ H ₃₂	4 347	11
C ₂₀ H ₄₂	366 319	15

2.4. tabula

Alkānu nomenklatūra

Savienojuma formula un nosaukums	Aizvietotāju atrašanās vieta	Aizvietotāju skaits	Aizvietotāju (alkilgrupu) nosaukums	Nesazarotās oglekļa atomu virknes nosaukums
▶	2-	—	metil	propāns
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \overset{2}{\text{C}}\text{H} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$			
	2-metilpropāns			
▶	2,3-	di	metil	butāns
	$\begin{array}{c} \overset{1}{\text{CH}_3} - \overset{2}{\text{C}}\text{H} - \overset{3}{\text{C}}\text{H} - \overset{4}{\text{CH}_3} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$			
	2,3-dimetilbutāns			
▶	2,5,5-4-	tri- —	metil etil	heptāns
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \overset{1}{\text{CH}_3} - \overset{2}{\text{C}}\text{H} - \overset{3}{\text{CH}_2} - \overset{4}{\text{C}}\text{H} - \overset{5}{\text{C}} - \overset{6}{\text{CH}_2} - \overset{7}{\text{CH}_3} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_2 \quad \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$			
	4-etil-2,5,5-trimetilheptāns			

2.1.2. IEGŪŠANAS METODES

Alkānus rūpnieciski iegūst no dabas produktiem vai arī sintētiski (sk. 2.5. tab.).

2.5. tabula

Alkānu iegūšanas metodes

<p>No dabas produktiem: naftas dabsgāzes akmeņoglēm (Bergiusa metode)</p>	<p>Galvenie iegūšanas avoti ir nafta un dabasgāze. No naftas pārstrādes produktiem iegūst ogļūdeņražu maisījumu. Dabasgāzes sastāvā galvenokārt ietilpst metāns.</p> <p>Hidrogenējot (reakcijā ar ūdeņradi) sasmalcinātās akmeņogles augstā temperatūrā un spiedienā katalizatoru klātbūtnē, iegūst alkānu un cikloalkānu maisījumus, kurus izmanto iekšdedzes dzīņējos (F. Bergius, 1925)</p>
<p>Sintētiskās metodes: Virca sintēze</p>	$\text{R-X} \xrightarrow[\text{-NaX}]{2\text{Na}} \text{R-Na}$ $\text{R-Na} \xrightarrow[\text{-NaX}]{\text{R-X}} \text{R-R}$
<p>●</p>	<p>Reaģējot halogēnalkāniem ar nātriju (A. Vircs, 1855):</p> $2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} \xrightarrow[\text{-2Na}^\oplus\text{Cl}^\ominus]{2\text{Na}} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ <p>1-hlorpropāns heksāns</p>
<p>Hidrogenējot alkēnus un alkīnus</p>	$\text{C}_n\text{H}_{2n} \xrightarrow[\text{alkēni}]{\text{H}_2/\text{Pt, Pd vai Ni}} \text{C}_n\text{H}_{2n+2} \xrightarrow{\text{alkāni}}$
<p>●</p>	$\begin{array}{l} \text{CH}_2=\text{CH}_2 \\ \text{etilēns} \end{array} \xrightarrow{\text{H}_2/\text{kat.}} \text{CH}_3-\text{CH}_3 \xrightarrow{\text{etāns}}$ $\text{CH}=\text{CH} \xrightarrow{\text{acetilēns}}$
<p>Karbonskābju dekarboksilēšana</p>	$\text{R-COO}^\ominus\text{Na}^\oplus \xrightarrow[\text{-Na}_2\text{CO}_3]{\text{NaOH}/t^\circ} \text{R-H}$
<p>●</p>	<p>Karsējot karbonskābju sāļus sārnu klātbūtnē:</p> $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^\ominus\text{Na}^\oplus \xrightarrow[\text{-Na}_2\text{CO}_3]{\text{NaOH}/t^\circ} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ <p>nātrija butirāts propāns</p>

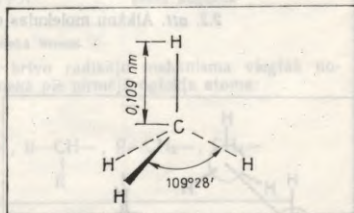
2.1.3. FIZIKĀLĀS ĪPAŠĪBAS

Alkāni ir bezkrāsas vielas. Pirmie četri homoloģiskās rindas ogļūdeņraži istabas temperatūrā — normālā spiedienā ir gāzes, nākamie vienpadsmit locekļi — šķidrums, bet, sākot ar heksadekānu $C_{16}H_{34}$, — cietas vielas. Savienojumiem ar sazarotu virkni ir zemākas viršanas temperatūras nekā izomēriem ar taisnu virkni. Palielinoties molekulmasai, viršanas un kušanas temperatūras paaugstinās (sk. 2.6. tabulu).

Metāna molekulu var raksturot kā regulāru tetraedru, kura virsotnēs atrodas ūdeņraža atomi, bet centrā — oglekļa atoms. Saites C—H garums 0,109 nm, leņķis starp saitēm $109^{\circ}28'$ (sk. 2.1. att.).

Alkānu molekulā oglekļa atomi atrodas vienā plaknē, ūdeņraža atomi — plaknes abās pusēs. Saites C—C garums ir 0,154 nm, leņķi starp saitēm C—C tuvi tetraedriskajiem leņķiem (sk. 2.2. att.).

Alkānu molekulās, kurās ir vairāki oglekļa atomi, iespējama brīva griešanās ap saiti C—C, un ūdeņraža atomi var ieņemt dažādus sav-

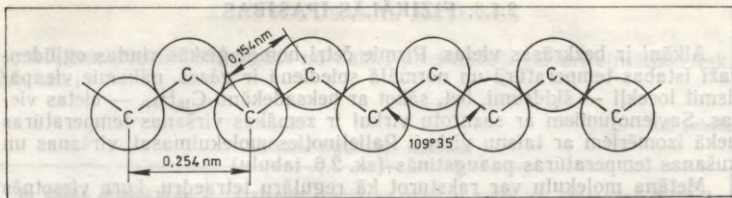


2.1. att. Metāna molekula:
 — saite atrodas zīmējuma plaknē,
 - - - saite virzīta aiz plaknes,
 ► saite atrodas virs plaknes.

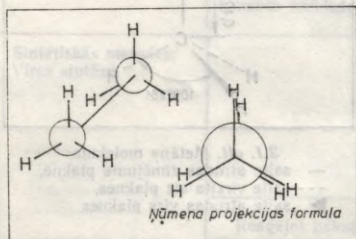
2.6. tabula

Alkānu fizikālās īpašības

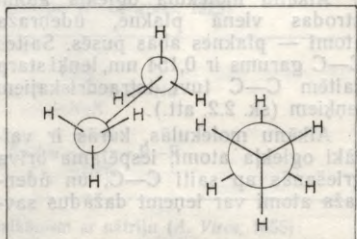
Formula	Nosaukums	Kuś. temp., °C	Virś. temp., °C	Blīvums d_4^{20}
CH_4	Metāns	-182,5	-161,5	0,436
CH_3CH_3	Etāns	-183,3	-88,6	(-170 °C) 0,561
$CH_3CH_2CH_3$	Propāns	-187,7	-42,1	(-100 °C) —
$CH_3(CH_2)_2CH_3$	Butāns	-138,4	-0,5	0,573
$CH_3(CH_2)_3CH_3$	Pentāns	-129,7	+36,1	(-25 °C) 0,6262
$CH_3(CH_2)_4CH_3$	Heksāns	-94,0	+69,0	0,6603
$CH_3(CH_2)_5CH_3$	Heptāns	-90,6	+98,5	0,684
$CH_3(CH_2)_6CH_3$	Oktāns	-56,8	+125,7	0,7025
$CH_3(CH_2)_7CH_3$	Nonāns	-53,6	+150,7	0,718
$CH_3(CH_2)_8CH_3$	Dekāns	-29,7	+174,0	0,7301
$CH_3(CH_2)_9CH_3$	Undekāns	-25,6	+195,8	0,740
$CH_3(CH_2)_{10}CH_3$	Dodekāns	-9,7	+216,2	0,749
$CH_3(CH_2)_{11}CH_3$	Tridekāns	-5,3	+235,5	0,757
$CH_3(CH_2)_{12}CH_3$	Tetradekāns	+5,5	+253,6	0,764
$CH_3(CH_2)_{13}CH_3$	Pentadekāns	+10,0	+270,5	0,7689
$CH_3(CH_2)_{14}CH_3$	Heksadekāns	+20,0	+287,5	0,7751
$CH_3(CH_2)_{20}CH_3$	Eikozāns	+36,8	+205,0 (15 mm Hg)	0,778 (37 °C)



2.2. att. Alkānu molekulas oglekļa atomu virknes uzbūve.



2.3. att. Aizsegtā konformācija.



2.4. att. Aizkavētā konformācija.

starpējus stāvokļus (sk. 2.3. un 2.4. att.). Šos stāvokļus, kuri izveidojas griešanās rezultātā, sauc par *konformācijām*. Stabilākās konformācijas ir aizkavētās konformācijas, kuras sauc par konformēriem.

Konformāciju veidošanos izraisa atgrūšanās spēki, kas pastāv starp tiem ūdeņraža atomiem, kuri pievienoti blakus esošiem oglekļa atomiem. Aizkavētajā konformācijā attālums starp ūdeņraža atomiem ir maksimālais un atgrūšanās spēki, kas pastāv starp atomiem, — vismazākie. Tādējādi izveidojas konformācija, kurā molekula atrodas visilgāk. Jo tuvāk viens otram atrodas ūdeņraža atomi, jo lielāki ir atgrūšanās spēki (nestabilas konformācijas, kuras sauc par aizsegtajām konformācijām).

2.1.4. ĶĪMISKĀS IPASĪBAS

Ar parastajām bāzēm, skābēm, oksidētājiem un sārnu metāliem alkāni nereaģē. Tie samērā viegli reaģē ar dažādiem brīvajiem radikāļiem un augstā temperatūrā sašķeļas.

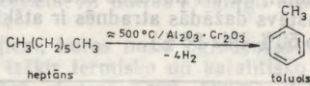
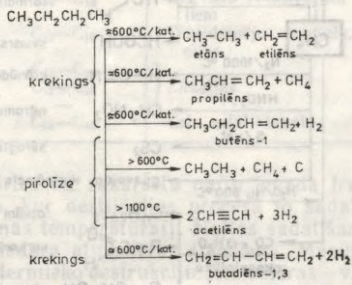
Alkānu reakcijas

<p>Halogenēšana ar brīvajiem radikāļiem</p>	<p>Iedarbība ar hloru notiek saules gaismā vai augstā temperatūrā un turpinās tik ilgi, kamēr reakcijas vidē ir brīvie radikāļi (ķēdes reakcijas):</p> $300\text{ }^{\circ}\text{C vai } h\nu \rightarrow 2X\cdot$ <p>1) $X_2 \xrightarrow{300\text{ }^{\circ}\text{C vai } h\nu} 2X\cdot$ brīvo radikāļu veidošanās</p> <p>2) $X\cdot + RH \rightarrow R\cdot + HX$</p> <p>3) $R\cdot + X_2 \rightarrow RX + X\cdot$ ķēdes augšana</p> <p>utt.</p> <p>Hlors ir aktīvāks nekā broms</p> <p>Reakcijas pēc brīvo radikāļu mehānisma vieglāk notiek pie trešējā nekā pie pirmējā oglekļa atoma:</p> $\begin{array}{c} R \\ \\ R-C- \\ \\ R \end{array}, \begin{array}{c} R-CH- \\ \\ R \end{array}, R-CH_2-, CH_3-$ <p style="text-align: center;">← reakcijas ātrums pieaug</p>
<p>●</p>	$\begin{array}{ccccc} CH_4 & \xrightarrow[-HCl]{Cl_2} & CH_3Cl & \xrightarrow[-HCl]{Cl_2} & CH_2Cl_2 & \xrightarrow[-HCl]{Cl_2} \\ & & \text{hlormetāns} & & \text{dihlormetāns} \\ CH_4 & \xrightarrow[-HCl]{Cl_2} & CHCl_3 & \xrightarrow[-HCl]{Cl_2} & CCl_4 \\ & & \text{trihlormetāns} & & \text{tetrahlormetāns} \\ & & \text{(hloroforms)} & & \text{(tetrahlorogleklis)} \end{array}$
<p>Nitrēšana pēc brīvo radikāļu mehānisma</p> <p>●</p>	<p>1. Alkānu nitrēšana pēc brīvo radikāļu mehānisma noris gāzes fāzē $\approx 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūrā:</p> $2HNO_3 \xrightarrow{t^{\circ}} \cdot ONO_2 + \cdot NO_2 + H_2O$ $R-H + \cdot ONO_2 \rightarrow R\cdot + HNO_3$ $R\cdot + \cdot NO_2 \rightarrow R-NO_2$ $CH_3CH_2CH_3 \xrightarrow{HNO_3/t^{\circ}} CH_3CH_2CH_2NO_2 + CH_3CH(NO_2)CH_3$ <p style="text-align: center;">propāns 1-nitropropāns 2-nitropropāns</p>
<p>Nitrēšana šķidrā fāzē</p> <p>●</p>	<p>2. Alkānu nitrēšana šķidrā fāzē (M. Konovalovs, 1888):</p> $R-H \xrightarrow[-H_2O]{HNO_3(25\%)/\approx 150\text{ }^{\circ}\text{C}} R-NO_2$ <p style="text-align: center;">nitroalkāns</p> $CH_3CH_3 \xrightarrow[-H_2O]{HNO_3/\approx 150\text{ }^{\circ}\text{C}} CH_3CH_2NO_2$ <p style="text-align: center;">etāns nitroetāns</p>



<p>Sulfohlorēšana</p>	$\text{R-H} \xrightarrow[\text{-HCl}]{\text{SO}_2 + \text{Cl}_2/h\nu} \text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{Cl}$ <p style="text-align: center;">alkānsulfoskābju hlorīdi</p> <p>Hlorējot alkānus sēra dioksīda klātbūtnē, rodas alkānsulfoskābju hlorīdi (C. Rids, 1936), kurus plaši izmanto sintētisko mazgāšanas līdzekļu (virsmaaktīvo vielu), ražošanai. Virsmaaktīvo vielu molekulās ir no 10 līdz 20 oglekļa atomu.</p> $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \xrightarrow{\text{SO}_2 + \text{Cl}_2/h\nu} \begin{cases} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{Cl} \\ \text{butāns} & \text{butānsulfoskābes-1 hlorīds} \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{SO}_2\text{Cl})\text{CH}_3 & \text{butānsulfoskābes-2 hlorīds} \end{cases}$
<p>Sulfooksidēšana</p>	$2\text{R-H} \xrightarrow{2\text{SO}_2 + \text{O}_2/h\nu} 2\text{R}-\text{SO}_2\text{OH}$ <p style="text-align: center;">alkānsulfoskābes</p> <p>Alkāni ar sēra dioksīdu un skābekli ultravioletā starojuma iedarbībā veido alkānsulfoskābes:</p> $2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3 \xrightarrow{2\text{SO}_2 + \text{O}_2/h\nu} \begin{cases} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{OH} \\ \text{propāns} & \text{propānsulfoskābe-1} \\ \text{CH}_3\text{CH}(\text{SO}_2\text{OH})\text{CH}_3 & \text{propānsulfoskābe-2} \end{cases}$ <p>Alkānsulfoskābju sāļus («mersolātus») izmanto pārmazgāšanas līdzekļiem</p>
<p>Oksidēšana</p>	<p>1. Oksidējot alkānus paaugstinātā temperatūrā ar gaisa skābekli katalizatora klātbūtnē, rodas dažādi oksidēšanas produkti, galvenokārt karbonskābes. Kā starpprodukti rodas spirti un aldehīdi.</p> $\text{R}(\text{CH}_2)_n(\text{CH}_2)_n\text{R} \xrightarrow{[\text{O}]/\text{kat.}} 2\text{R}(\text{CH}_2)_{n-1}\text{COOH}$ <p style="text-align: center;">alkāni karbonskābes</p> $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \xrightarrow{[\text{O}]/\text{Fe}_2\text{O}_3; t^\circ} 2\text{CH}_3\text{COOH}$ <p style="text-align: center;">butāns etiķskābe</p> <p>2. Alkāni ar skābekli augstās temperatūrās oksidējas (sadedz) par CO₂ un H₂O un izdala līdz 50 000 kJ/kg siltuma</p> $\text{C}_n\text{H}_{2n+2} \xrightarrow{\text{O}_2(\text{pārākumā})} n\text{CO}_2 + (n+1)\text{H}_2\text{O}$ $n\text{C}_5\text{H}_{12} \xrightarrow{802/t^\circ} 5\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} + \Delta H$ <p style="text-align: center;">pentāns $\Delta H = -3532 \text{ kJ/mol}$</p>

<p>Krekings un pirolīze</p>	<p><i>Pirolīze</i> — ogļūdeņražu sašķelšana augstās temperatūrās. Alkānu (naftas ogļūdeņražu) termiskās pārvērtības temperatūrā virs 500 °C sauc par <i>krekingu</i>. Sajā procesā satrūkst saites C—H un C—C un rodas savienojumi ar mazāku molekulasmasu, alkēni (alkīni) un ūdenradi. Naftas krekingu plaši izmanto rūpnieciskajā sintēzē.</p> <p>Alkānu termiskās pārvērtības norisinās pēc brīvo radikāļu mehānisma.</p> <p><i>n</i>-butāna krekīngā atkarībā no reakcijas apstākļiem rodas vairāki termiskās pārvērtības produkti.</p>
<p>Naftas aromatizācija</p>	<p>Alkāni paaugstinātā temperatūrā un katalizatoru klātbūtnē spēj ciklizēties, veidojot arēnus (naftas aromatizācija, dehidrociklizācija).</p>

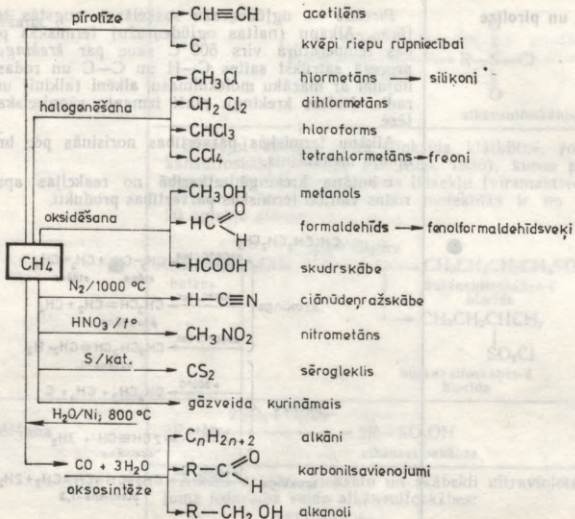


2.1.5. SVARIGĀKIE PĀRSTĀVJI. NAFTA UN TĀS PĀRSTRĀDE

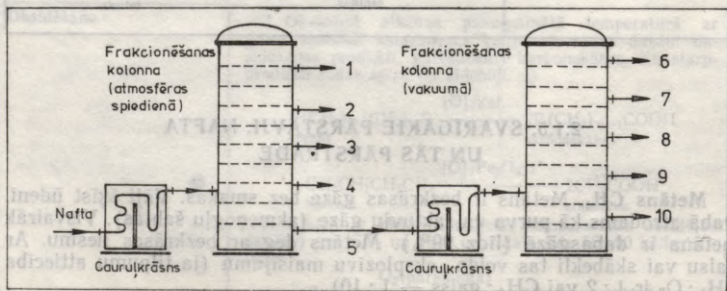
Metāns CH₄. Metāns ir bezkrāsas gāze bez smakas. Vāji šķīst ūdenī. Dabā atrodams kā purva un raktuvju gāze (akmeņogļu šahtās). Visvairāk metāna ir dabasgāzē (līdz 99%). Metāns deg ar bezkrāsas liesmu. Ar gaisu vai skābekli tas veido eksplozīvu maisījumu (ja tilpumu attiecība CH₄ : O₂ ir 1 : 2 vai CH₄ : gaiss — 1 : 10).

Metānu plaši izmanto par gāzveida kurināmo un rūpnieciskajā sintēzē. No metāna iegūst acetilēnu, kvēpus, fluoru un hlora atvasinājumus, kā arī citus savienojumus (sk. 2.1. shēmu).

Metāna rūpnieciskā izmantošana



Nafta un tās pārstrāde. Nafta ir alifātisko un ciklisko ogļūdeņražu maisījums. Nafta ir izejviela dzinēju degvielu, ziežvielu, mazuta un parafīna ražošanai, kā arī daudzās citās ķīmiskās rūpniecības nozarēs. Tās ķīmiskais sastāvs dažādās atradnēs ir atšķirīgs (ogļūdeņražu saturs mainās robežās no 50% līdz 98%).



2.5. att. Atmosfēras—vakuuma destilācijas shēma:

1 — viegla benzīna, 2 — smagā benzīna, 3 — petroleja, 4 — solāreļa, 5 — mazuts, 6 — vārptēja, 7 — masīnēja, 8 — cilindreļa, 9 — smagā cilindreļa, 10 — gudrons.

Naftas pārtvaices frakcijas

Nosaukums	Virš. temp., °C	C atomu skaits ogļūdeņražos	Izmantošana
Petrolēteris	40—70	C ₅ —C ₆	Skīdinātājs
Vieglais benzīns	70—90	C ₆ —C ₇	Audumu sausai tīrīšanai, degviela iekšdedzes dzinējiem
Ligroīns	80—120	C ₆ —C ₈	Skīdinātājs
Smagais benzīns	120—150	C ₈ —C ₉	Degviela iekšdedzes dzinējiem
Petroleja	150—250	C ₉ —C ₁₃	Degviela reaktivajiem dzinējiem
Solāreļļa	250—320	C ₁₂ —C ₁₆	Dizeļdzinēju degviela, zieķeļļas
Vārpstēļļa	>300	C ₁₃ —C ₁₈	} Zieķeļļas
Mašīneļļa	>300	C ₁₂ —C ₂₀	
Cilindreļļa	>300	—	
Gudrons	—	C ₃₀ —C ₄₀	Ceļu asfaltēšanai

Pārstrādāšanas procesā attīrītu un sakarsētu naftu ievada frakcionēšanas (rektifikācijas) kolonnās, kur destilācijas procesā to sadala frakcijās (atbilstoši produktu viršanas temperatūrai). Naftas sadalīšanu frakcijās līdz 350 °C temperatūrai izdara atmosfēras spiedienā. Mazutu frakcionē vakuumā, lai novērstu tā termisko destrukciju. Atmosfēras—vakuma destilācijas iekārtās iespējams pārdestilēt 1000 t naftas stundā (sk. 2.5. att. un 2.8. tab.).

Frakcionēti destilējot naftu, iegūst līdz 20% benzīna. Lai palielinātu benzīna iznākumu, destilācijas mazutu un citas augstākās frakcijas pakļauj destruktīvās pārstrādes procesiem. Ar naftas krekingu benzīna iznākumu var palielināt līdz 70%.

Atkarībā no reakcijas apstākļiem, kuros noris ogļūdeņražu molekulu sašķelšanās mazākās molekulās, izšķir termisko un katalītisko krekingu. Termisko krekingu šķidrā fāzē izdara 460—560 °C temperatūrā $70,91 \cdot 10^5$ Pa spiedienā, bet gāzes fāzē — 550—750 °C temperatūrā atmosfēras spiedienā. Saītes C—C pārraušana notiek homolītiski, veidojot brīvos radikāļus, kuri piedalās disproporcionēšanās reakcijās un ūdeņraža atraušanā no alkānu molekulām (rodas piesātinātie un nepiesātinātie ogļūdeņraži).

Pakļaujot termiskajam krekingam mazutu, iegūst ≈35% krekinga benzīna, līdz 15% krekinga gāzes. Iegūtais benzīns ir stabilāks pret detonāciju (oktānskaitlis* aptuveni 70) nekā tiešās pārtvaices benzīns, bet grūtāk uzglabājams, jo satur nepiesātinātos ogļūdeņražus.

Katalītiskais krekingš norisinās tvaika fāzē 450—520 °C temperatūrā katalizatoru (alumosilikātu, AlCl₃, H₂SO₄, H₃PO₄ vai BF₃) klātienē. Saītes C—C pārraušana notiek heterolītiski, veidojot jonus. Reizē ar sašķel-

* Degvielas oktānskaitlis — izooktāna tilpuma daļa procentos izooktāna un heptāna maisījumā, kurš detonē tādos pašos apstākļos kā pārbaudāmais benzīns.

Dažu ogļūdeņražu oktānskaitlis

Ogļūdeņradis	Oktānskaitlis	Ogļūdeņradis	Oktānskaitlis
<i>n</i> -heptāns	0	2,3-dimetilpentāns	91
2-metilheksāns	42	2,2,4-trimetilpentāns	100
Metilcikloheksāns	75	(izooktāns)	

šanos notiek arī ogļūdeņražu izomerizācija (rodas ogļūdeņraži ar sazarotām virknēm), un iegūtais benzīns ir stabilāks par termiskā krekīnga benzīnu. Tā oktānskaitlis 76—82 (sk. 2.9. tab.). Benzīna iznākums katalītiskā krekīnga procesā sasniedz 70%.

Naftas bitūmi. No naftas destilācijas atlikumiem (gudrona, mazuta) iegūst bitūmus — viskozus vai cietus darvai līdzīgus produktus.

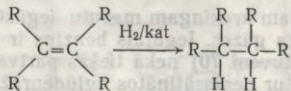
Bitūmi ir hidrofobi materiāli, praktiski ūdens un gāzu necaurlaidīgi. Izturīgi pret vājām skābēm, sārmēm un sāļu šķīdumiem. Šķīst organiskajos šķīdinātājos (benzīnā, petrolejā u. c.). Bitūmu spēju saistīties ar dažādiem būvmateriāliem, piemēram, betonu, dabiskajiem akmeņiem, ķieģeļiem, koksnī, izmanto būvkonstrukciju aizsardzībai pret mitrumu un ķīmisko vielu iedarbību.

Bitūmus lieto ruļļu materiālu ražošanai (jumta segmateriāli — ruberoīds, pergamins un hidroizolācijas materiāli — hidroizols, folgizols, bitumenu saturošs stikla audums). Ruberoīdu un hidroizolu ražo, jumta kartonu vai azbesta kartonu piesūcinot ar bitūmu. Folgizolu izgatavo no alumīnija folijas, pārklājot to ar bitūma un azbesta maisījumu.

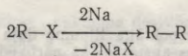
2.1.6. PĀRSKATS PAR ALKĀNIEM

Iegūšanas metodes (sk. 2.1.2.).

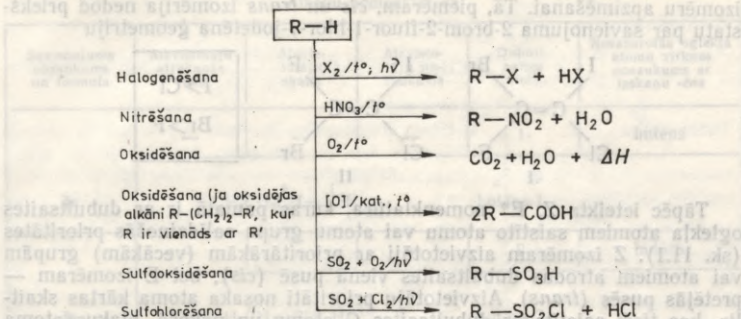
1. Hidroģenējot alkēnus:



2. No halogēnalkāniem:

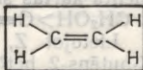


Alkānu reakcijas (sk. 2.1.4.).



2.

2.2. ALKĒNI

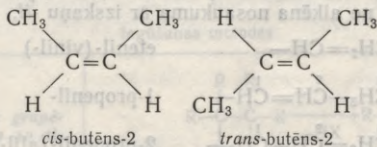


No alkānu molekulām atņemot divus ūdeņraža atomus, kuri saistīti ar blakus esošiem oglekļa atomiem, iegūst jauna tipa ogļūdeņražus — alkēnus ar vispārīgo formulu C_nH_{2n} . Alkēnu homologu rindas vienkāršākais pārstāvis ir etilēns $CH_2=CH_2$.

2.2.1. NOMENKLATŪRA UN IZOMERIJA

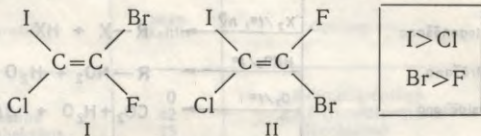
Alkēnu nomenklatūras pamatā ir ogļūdeņraža galvenās virknes nosaukums ar izskaņu -ēns; ar ciparu (mazāko) norāda dubultsaites vietu, liekot to ogļūdeņraža galvenās virknes beigās* (sk. 2.10. tabulu). Alkēniem strukturizomēru skaitu nosaka

- 1) oglekļa atomu virknes sazarojums;
- 2) dubultsaites novietojums;
- 3) telpiskā (ģeometriskā) izomērija — dažāds aizvietotāju izkārtojums ap dubultsaiti. Telpiskos izomērus, kuriem aizvietotāji atrodas dubultsaites vienā pusē, sauc par *cis* izomēriem, ja aizvietotāji atrodas pretējās pusēs, — par *trans* izomēriem.



* IUPAC nomenklatūra nereglamentē cipara atrašanās vietu: tas liekams vai nu pirms ogļūdeņraža galvenās virknes nosaukuma, vai arī nosaukuma beigās.

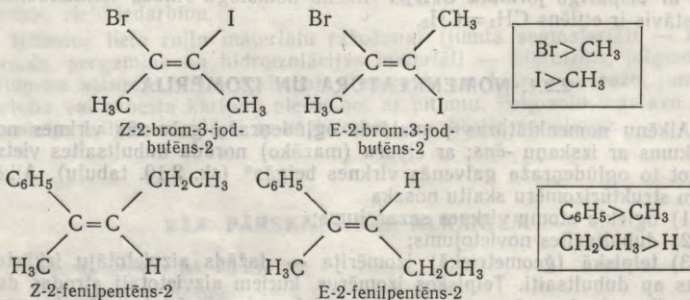
Cis un *trans* apzīmējums nav piemērots sarežģītas struktūras telpisko izomēru apzīmēšanai. Tā, piemēram, *cis* un *trans* izomērija nedod priekšstatu par savienojuma 2-brom-2-fluor-1-hlor-1-jodētēna ģeometriju



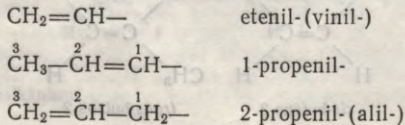
Tāpēc ieteikta Z, E* nomenklatūra, kuras pamatā ir ar dubultsaites oglekļa atomiem saistīto atomu vai atomu grupu salīdzinošās prioritātes (sk. 11.1). Z izomēram aizvietotāji ar prioritārākām (vecākām) grupām vai atomiem atrodas dubultsaites vienā pusē (*cis*), bet E izomēram — pretējās pusēs (*trans*). Aizvietotāju prioritāti nosaka atoma kārtas skaitlis, kas tieši saistīts ar dubultsaites C atomu un nākošā, blakus atoma kārtas skaitlis. Tādējādi aizvietotāja prioritāte ir tieši atkarīga no elementa kārtas skaitļa: $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{F} > \text{CH}_3\text{O} > \text{OH} > \text{NH}_2 > \text{COOH} > \text{CHO} > > \text{CH}_2\text{OH} > \text{C} \equiv \text{N} > \text{C}_6\text{H}_5 > \text{C} \equiv \text{CH} > \text{CH} = \text{CH}_2 > \text{CH}_2\text{CH}_3 > \text{CH}_3 > \text{H}$.

Lietojot Z, E sistēmu, iepriekš minētā *cis*-butēna-2 nosaukums ir Z-butēns-2, bet *trans*-izomēra nosaukums — E-butēns-2. Savukārt izomēra I nosaukums ir Z-2-brom-2-fluor-1-hlor-1-jodētēns, bet izomēra II nosaukums — E-2-brom-2-fluor-1-hlor-1-jodētēns.

Līdzīgi nosauc arī citus telpiskos izomērus. Piemēram:



Alkēnu atlikumu bez viena udeņraža atoma sauc par alkenilgrupu. Nosaukumu atvasina no alkēna nosaukuma ar izskaņu *-il*:



* No vācu valodas vārdiem *zusammen* — kopā un *entgegen* — pretī.

Alkēnu nomenklatūra

Savienojuma nosaukums un formula	Aizvietotāju atrašanās vieta	Aizvietotāju skaits	Aizvietotāju nosaukums	Dubult-saites vieta	Nesazarotās oglekļa atomu virknes nosaukums ar izskaņu -ēns
▶	—	—	—	1-	butēns
	$\text{CH}_3\text{CH}_2\overset{2}{\text{C}}\text{H}=\overset{1}{\text{C}}\text{H}_2$			1-	butēns-1
▶	—	—	—	2-	butēns
	$\overset{1}{\text{C}}\text{H}_3\overset{2}{\text{C}}\text{H}=\text{CHCH}_3$			2-	butēns-2
▶	2-	—	metil	2-	butēns
	$\overset{1}{\text{C}}\text{H}_3-\overset{2}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}\text{H}=\overset{3}{\text{C}}\text{H}\overset{4}{\text{C}}\text{H}_3$			2-	2-metilbutēns-2
▶	2,4,4-	tri	metil	2-	pentēns
	$\overset{5}{\text{C}}\text{H}_3-\overset{4}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}=\overset{2}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\overset{1}{\text{C}}\text{H}_3$			2-	2,4,4-trimetilpentēns-2

2.2.2. ALKĒNU IEGŪŠANA

Alkēnu iegūšanas reakciju pamatā ir dažādu atomu vai atomu grupējumu atšķelšana no alkāniem vai to atvasinājumiem (sk. 2.11. tab.).

Iegūšanas metodes

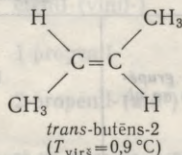
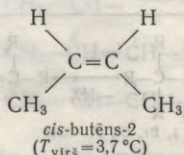
Atomu vai atomu grupējumu atšķelšana no alkāniem	$\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{R} \\ \quad \\ \text{R}-\text{C}-\text{C}-\text{R} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{X} \end{array} \xrightarrow{-\text{HX}} \begin{array}{c} \text{R} \quad \text{R} \\ \quad \\ \text{R}-\text{C}=\text{C}-\text{R} \end{array}$ <p>X ir I, Br, Cl, F, -OH</p>
--	--

Dehidrohalogenēšana	<p>1. Halogēnūdeņražu atšķelšana no halogēnalkāniem:</p> $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} \xrightarrow[\text{-KCl; -H}_2\text{O}]{\text{KOH/spirts}} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ <p>1-hlorbutāns butēns-1</p>
Dehidratācija	<p>2. Ūdens atšķelšana no spirtiem:</p> $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow[\text{-H}_2\text{O}]{\text{k}\cdot\text{H}_2\text{SO}_4} \text{CH}_2=\text{CH}_2$ <p>etilspirts etilēns</p> $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow[\text{-H}_2\text{O}]{\text{Al}_2\text{O}_3/\approx 400^\circ\text{C}} \text{CH}_2=\text{CH}_2$
Alkānu dehidrogenēšana un krekings	$\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{R} \\ \quad \\ \text{R}-\text{C}-\text{C}-\text{R} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} \xrightarrow[\text{-H}_2]{t^\circ} \begin{array}{c} \text{R} \quad \text{R} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{R} \quad \text{R} \end{array}$
	<p>1. Dehidrogenēšana:</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \xrightarrow[\text{-H}_2]{\text{Cr}_2\text{O}_3/\approx 500^\circ\text{C}} \begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ <p>2-metilpropāns 2-metilpropēns-1</p>
	<p>2. Krekings Naftas termiskā krekinga rezultātā iegūst alkēnu rindas ogleņūdeņražus (etilēnu, propēnu, butēna izomērus u. c.), kurus izmanto polimēru materiālu ražošanai</p>

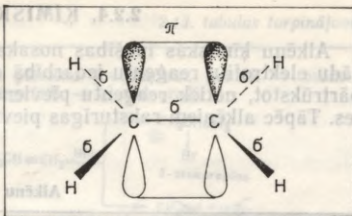
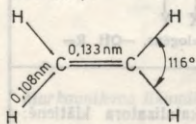
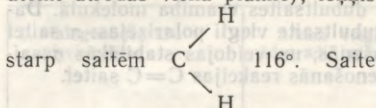
2.2.3. FIZIKĀLĀS IPASĪBAS

Etilēna rindas pirmie četri pārstāvji ir gāzes (parastajā temperatūrā), sākot ar pentēnu, — šķidrumi, bet no nonadecēna (C_{19}) — cietas vielas. Alkēni ir bezkrāsas savienojumi, ūdenī šķīst nedaudz, bet labi šķīst organiskajos šķīdinātājos. Alkēnu blīvums ir lielāks nekā atbilstošo alkānu blīvums (sk. 2.12. tab.).

Pieaugot molekulasai, viršanas un kušanas temperatūras paaugstinās. Alkēniem ar sazarotām virknēm viršanas temperatūra ir zemāka. *Cis*-izomēru viršanas temperatūra ir augstāka nekā *trans*-izomēru.



Etilēna molekula ir planāra (visi atomi atrodas vienā plaknē), leņķis



2.6. att. π saites veidošanās etilēna molekulā.

Dubultsaite aprūtinā molekulas daļu pagriešanos, tāpēc pastāv stabili *cis* un *trans* izomēri.

Dubultsaites (kopējā σ un π saišu) termokīmiskā enerģija 612,4 kJ/mol, bet saites $\text{C}-\text{C}$ enerģija 339,15 kJ/mol. Starpība 273,25 kJ/mol ir aptuvena π saites enerģija, tāpēc to var saraut vieglāk nekā saiti $\text{C}-\text{C}$.

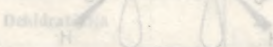
Alkēnu fizikālās konstantes

2.12. tabula

Formula	Nosaukums	Kuś. temp., °C	Virś. temp., °C	Blīvums d_{4}^{20}
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	Etilēns	-169,5	-103,7	0,570 (-103,9 °C)
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$	Propēns	-185,2	-47,7	0,610 (-47,7 °C)
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	Butēns-1	-130,0	-6,4	0,626 (-6,4 °C)
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$	<i>cis</i> -butēns-2	-139,3	3,7	0,630 (0,9 °C)
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$	<i>trans</i> -butēns-2	-105,8	0,9	0,630 (0,9 °C)
$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2$	2-metilpropēns-1	-140,7	-7	0,627 (-6,6 °C)
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	Pentēns-1	-166,2	30,0	0,643
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$	<i>cis</i> -pentēns-2	-151,4	37,0	0,650
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2$	<i>trans</i> -pentēns-2	-140,2	35,9	0,648
$\text{CH}_3\text{CH}_2\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2$	2-metilbutēns-1	-137,6	31,2	0,650
$\text{CH}_3\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}\text{HCH}=\text{CH}_2$	3-metilbutēns-1	-168,4	20,1	0,630 (15 °C)
$\text{CH}_3\text{CH}=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}\text{CH}_3$	2-metilbutēns-2	-133,8	38,6	0,660

2.2.4. ĶĪMISKĀS IPĀSĪBAS

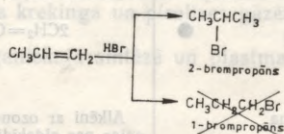
Alkēnu ķīmiskās īpašības nosaka dubultsaites esamība molekulā. Dažādu elektrofilu reagentu iedarbībā dubultsaite viegli polarizējas: π saitei pārtrūkstot, notiek reagentu pievienošanās, un veidojas stabilākās σ saites. Tāpēc alkēniem raksturīgas pievienošanās reakcijas C=C saitei.



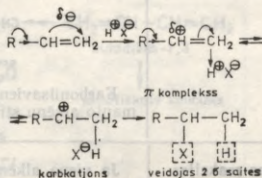
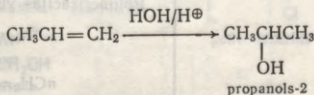
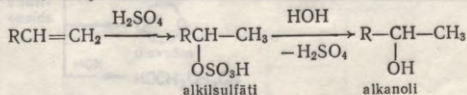
2.13. tabula

Alkēnu reakcijas

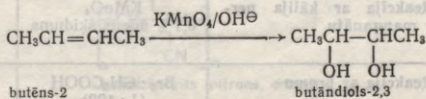
<p>Pievienošanas reakcijas</p>	$\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{R} \quad \quad \quad \text{R} \quad \text{R} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{R}-\text{C}=\text{C}-\text{R} \xrightarrow{\text{XY}} \text{R}-\text{C}-\text{C}-\text{R} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{X} \quad \text{Y} \end{array}$ <p>X ir H, halogēns; Y ir H, halogēns, —OH, R—</p>
<p>1. Hidroģenēšana</p>	<p>Alkēni pievieno ūdeņradi tikai katalizatora klātienē:</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 \xrightarrow{\text{H}_2/\text{Ni}} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \text{propēns} \qquad \qquad \qquad \text{propāns} \end{array}$
<p>2. Halogēšana</p>	<p>Alkēni viegli pievieno halogēnus:</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 \xrightarrow{\text{Br}_2} \text{CH}_3\text{CH}(\text{Br})-\text{CH}_2(\text{Br}) \\ \text{propēns} \qquad \qquad \qquad \text{1, 2-dibrompropāns} \end{array}$ <p>Alkēnu reakcijās ar halogēniem vispirms rodas π komplekss: halogēna molekula saista π elektronus, un uz oglekļa atomiem rodas elektronu iztrūkums (pozitīvs daļlādiņš δ^+).</p> <p>Alkēna molekula (elektrodonors) + Br₂ (elektronakceptors) → π komplekss (donor-akceptor-komplekss) → jonizētais π komplekss → veidojas 2 δ^+ saites; broma atomi pievienojas trans stāvoklī</p>

3. Halogēnūdeņražu
pievienošanaAlkēni viegli pievieno jodūdeņradi, grūtāk — brom-
ūdeņradi, bet visgrūtāk — hlorūdeņradi.Nesimetriskajiem alkēniem dubultsaite ir polarizēta un
protons pievienojas pie vairāk hydrogenētā, bet halogēns
pie mazāk hydrogenētā oglekļa atoma (V. Markovņikovs,
1870). Halogēnūdeņražu pievienošanās sākas ar π kom-
pleksa veidošanos.

Markovņikova likumā

4. Hidratācija (ūdens
pievienošana)Alkēnu hidratācija notiek paaugstinātā temperatūrā,
klātesot ZnCl_2 vai H_2SO_4 . Ūdens pievienošana noris sa-
skaņā ar Markovņikova likumu:Sērskābes klātbūtnē hidratācijas reakcija noris divās
stadijās: vispirms rodas alkilsulfāti un, tiem reaģējot ar
ūdeni, — spirts:

Oksidēšanas reakcijas

1. Oksidēšana ar kālija
permanganātuAr kālija permanganātu ūdens šķīdumos rodas glikoli
(Vāgners, 1895).

<p>2. Oksidēšana ar gaisa skābekli</p> <p>●</p>	<p>Ar gaisa skābekli katalizatora klātbūtnē rodas α-oksīdi.</p> $2\text{CH}_2=\text{CH}_2 \xrightarrow{\text{O}_2/\text{Ag}; 350^\circ\text{C}} 2\text{CH}_2-\text{CH}_2$ <p style="text-align: center;">etilēna oksīds</p>
<p>3. Ozonēšana</p> <p>●</p>	<p>Alkēni ar ozonu veido ozonīdus, kuri ar ūdeni hidrolizējas par aldehīdiem vai ketoniem.</p> $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 \xrightarrow{\text{O}_3} \text{CH}_3-\text{C}(\text{H})-\text{O}-\text{O}-\text{CH}_2 \xrightarrow[\text{-H}_2\text{O}_2]{\text{H}_2\text{O}}$ <p style="text-align: center;">ozonīds</p> $\rightarrow \text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{H} + \text{H}-\text{C}(=\text{O})\text{H}$ <p style="text-align: center;">acetaldehīds formaldehīds</p> <p>Karbonilsavienojumu veidošanas ozonēšanas reakcijā izmanto alkēnu struktūras pierādīšanai.</p>
<p>Polimerizācijas reakcijas</p>	<p>Ja viena alkēnu molekula piesaistās otrai un tai savukārt nākamā monomēra molekula, veidojas garas oglekļa atomu virknes — lielmolekulārie savienojumi (LMS). To elementārsastāv atbilst monomēra elementārsastāvam.</p> <p>Polimerizācijas vispārīgā shēma:</p> $n\text{A} \longrightarrow (\text{—A—})_n$ <p style="text-align: center;">monomērs polimērs</p> $n\text{CH}_2=\text{CH}_2 \longrightarrow \text{—}[\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{—}]_n$ <p>Sīkāk par polimerizācijas reakcijām sk. 16. nodaļu «Lielmolekulārie savienojumi».</p>

2.14. tabula

Alkēnu identificēšana
(dubultsaites reakcijas)

Reakcijas nosaukums	Reagenti	Reakciju pazīmes
Reakcija ar kālija permanganātu	KMnO_4 0,1% ūdens šķīdums	Permanganāta violetā krāsa izzūd. Rodas tumši brūnas mangāna (IV) oksīda nogulsnes
Reakcija ar bromu	$\text{Br}_2 : \text{CH}_3\text{COOH}$ (1 : 100)	Šķīdums atkrāsojas

2.2.5. SVARĪGĀKIE PĀRSTĀVJI

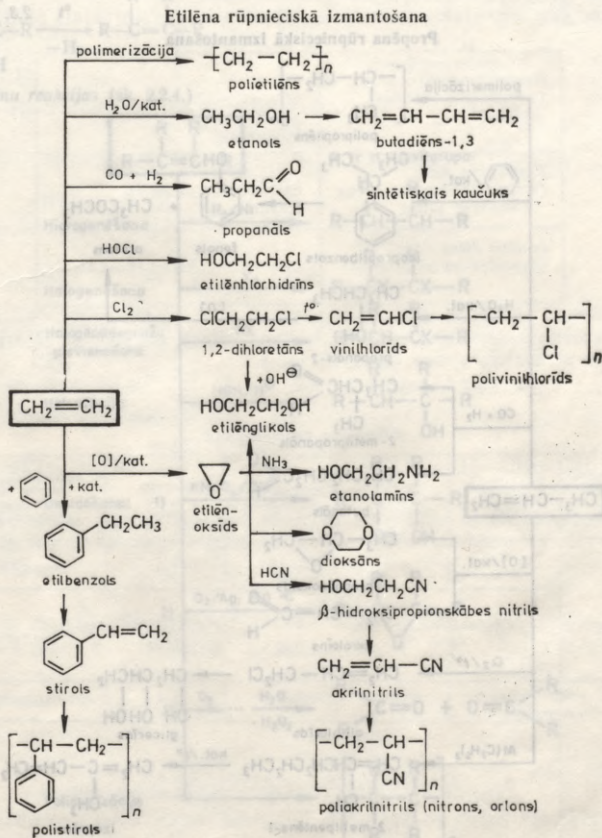
Etilēns $\text{CH}_2=\text{CH}_2$

Etilēns ir bezkrāsas gāze. Slikti šķīst ūdenī, labāk spirtā un dietilēterī. Etilēnu rūpniecībā iegūst no naftas kreklinga un pirolizes gāzēm (tās satur $\approx 20\%$ etilēna).

Etilēns ir svarīga izejviela organiskajā sintēzē un plastmasu rūpniecībā (sk. 2.2. shēmu).

2.

2.2. shēma



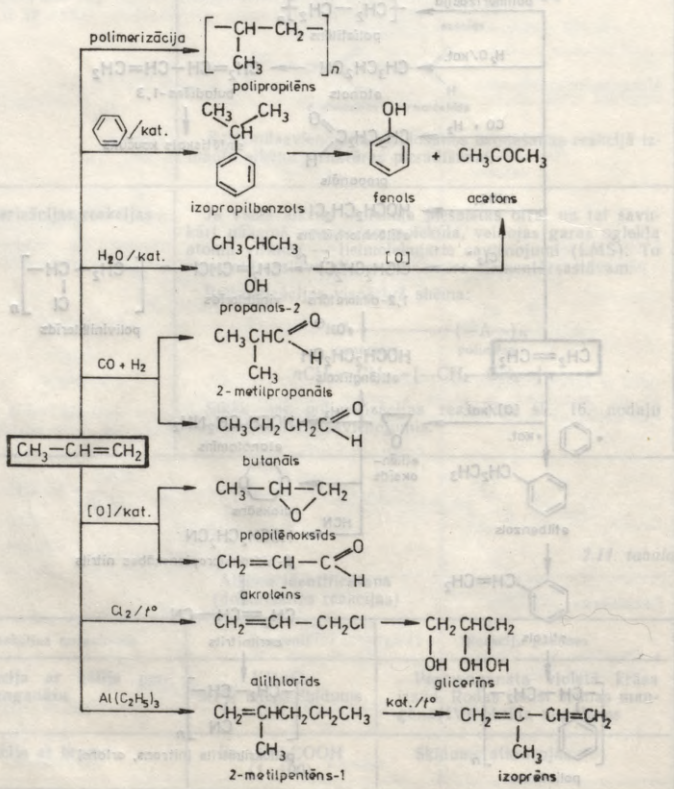
Propēns $\text{CH}_3\text{—CH}=\text{CH}_2$

Propēns ir bezkrāsas gāze. Rūpniecībā to iegūst no naftas kreklinga un pirolīzes gāzēm (tās satur $\approx 7\%$ propēna).

Propēnu izmanto organiskajā sintēzē. Tā ir izejviela polipropilēna, izoprenēna, fenola, glicerīna un citu svarīgu produktu ražošanai (sk. 2.3. shēmu).

2.3. shēma

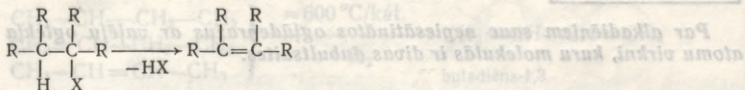
Propēna rūpnieciskā izmantošana



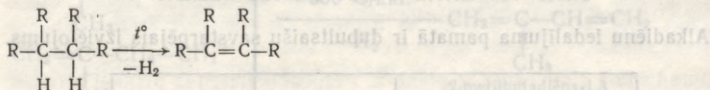
2.2.6. PĀRSKĀTS PAR ALKĒNIEM

Iegūšanas metodes (sk. 2.2.2.)

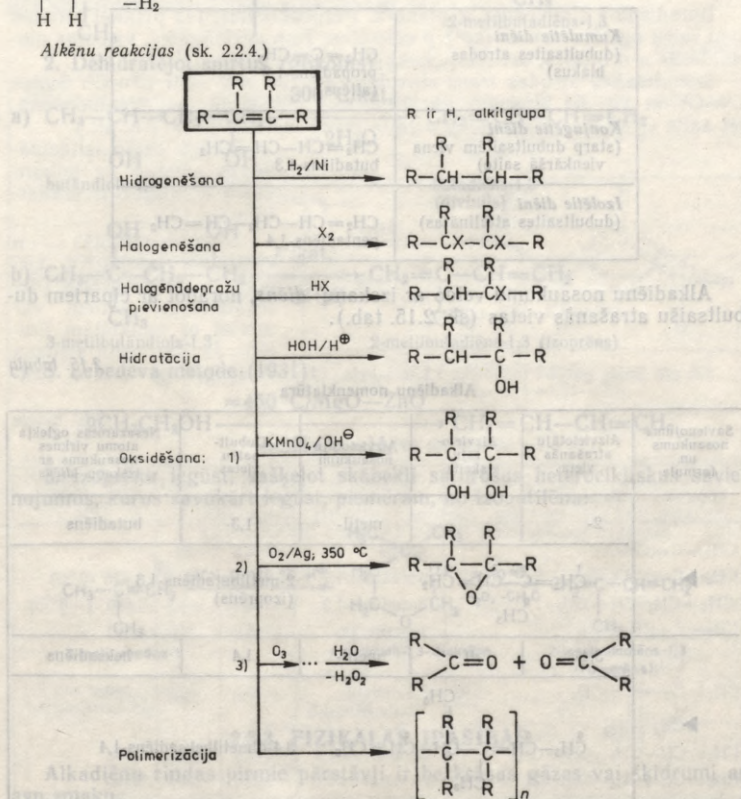
1. Atomu grupējumu atšķelšana no alkāniem:

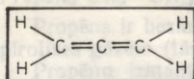


2. Alkānu dehidrogenēšana:



Alkānu reakcijas (sk. 2.2.4.)





2.3. ALKADIĒNI

Par alkadiēniem sauc nepiesātinātos ogļūdeņražus ar valēju oglekļa atomu virkni, kuru molekulās ir divas dubultsaites.

2.3.1. NOMENKLATŪRA UN IZOMĒRIJA

Alkadiēnu iedalījuma pamatā ir dubultsaišu savstarpējais izvietojums.

Kumulētie diēni (dubultsaites atrodas blakus)	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$ propadiēns-1,2 (allēns)
Konjugētie diēni (starp dubultsaitēm viena vienkāršā saīte)	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ butadiēns-1,3
Izolētie diēni (dubultsaites attālinātas)	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ pentadiēns-1,4

Alkadiēnu nosaukumu veido ar izskaņu *-diēns*, norādot ar cipariem dubultsaišu atrašanās vietas (sk. 2.15. tab.).

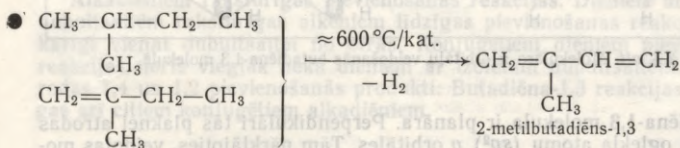
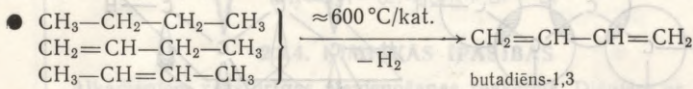
2.15. tabula

Alkadiēnu nomenklatūra

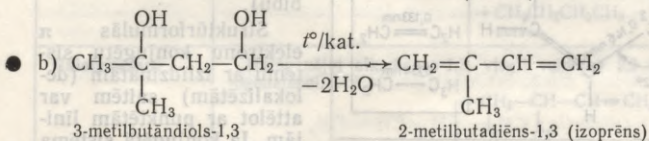
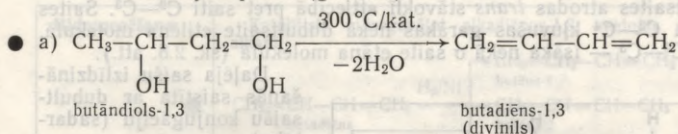
Savienojuma nosaukums un formula	Aizvietotāju atrašanās vieta	Aizvietotāju skaits	Aizvietotāju nosaukumi	Dubultsaišu vietas	Nesazarotās oglekļa atomu virknes nosaukums ar izskaņu <i>-diēns</i>
	2-		metil-	1,3-	butadiēns
▶	$\begin{array}{c} \overset{1}{\text{CH}_2}=\overset{2}{\text{C}}-\overset{3}{\text{CH}}=\overset{4}{\text{CH}_2} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$			2-metilbutadiēns-1,3 (izoprēns)	
	3,4-	di	metil-	1,4	heksadiēns
▶	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \overset{6}{\text{CH}_3}-\overset{5}{\text{CH}}=\overset{4}{\text{C}}-\overset{3}{\text{CH}}-\overset{2}{\text{CH}}=\overset{1}{\text{CH}_2} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$			3,4-dimetilheksadiēns-1,4	

2.3.2. IEGŪŠANAS METODES

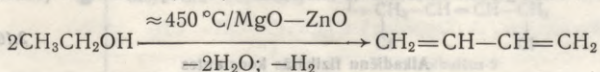
1. Dehidrogenējot alkānus un alkēnus vai naftas krekīga gāzu dažādas frakcijas (C₄ un C₅) paaugstinātā temperatūrā katalizatoru klātbūtnē:



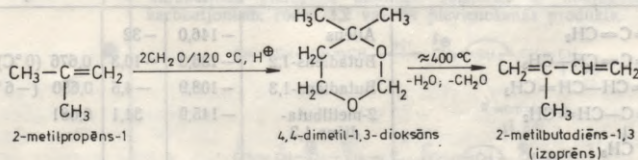
2. Dehidratējot spirtus (glikolus):



• c) S. Ļebedeva metode (1931):

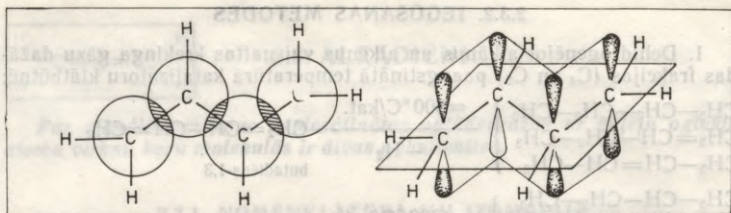


3. Izoprēnu iegūst, sašķeļot skābekli saturošus heterocikliskus savienojumus, kurus savukārt iegūst, piemēram, no izobutilēna:



2.3.3. FIZIKĀLĀS IPĀŠĪBAS

Alkadiēnu rindas pirmie pārstāvji ir bezkrāsas gāzes vai šķidrums ar asu smaku.

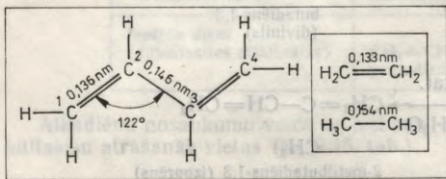


2.7. att. Molekulāro π orbitāļu veidošanās butadiēna-1,3 molekulā.

Butadiēna-1,3 molekula ir planāra. Perpendikulāri tās plaknei atrodas visu četru oglekļa atomu (sp^2) p orbitāles. Tām pārklājoties, veidojas molekulārās π orbitāles, arī starp 2. un 3. oglekļa atomu (sk. 2.7. att.).

Dubultsaites atrodas *trans* stāvoklī attiecībā pret saiti C^2-C^3 . Saites C^1-C^2 un C^3-C^4 kļuvas garākas nekā dubultsaite etilēna molekulā, bet saite C^2-C^3 — īsāka nekā σ saite etāna molekulā (sk. 2.8. att.).

Daļēja saišu izlīdzināšanās saistīta ar dubultsaišu konjugāciju (sadarbību).



2.8. att. Saišu garumi butadiēna-1,3 molekulā.

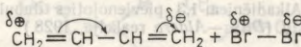
Strukturformulās π elektronu konjugētā sistēma ar izlīdzinātām (delokalizētām) saitēm var attēlot ar punktētām līnijām. Ja konjugētā sistēma ir polarizēta (satur elek-

2.16. tabula

Alkadiēnu fizikālās konstantes

Formula	Nosaukums	Kuś. temp., °C	Virš. temp., °C	Blīvums $\frac{20}{d_4}$
$CH_2=C=CH_2$	Allēns	-146,0	-32	
$CH_2=C=CH-CH_3$	Butadiēns-1,2	-136,3	-10,3	0,676 (0 °C)
$CH_2=CH-CH=CH_2$	Butadiēns-1,3	-108,9	-4,5	0,650 (-6 °C)
$CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2$	2-metilbutadiēns-1,3	-145,9	34,1	0,681
$CH_2=C(CH_3)-C(CH_3)=CH_2$	2,3-dimetilbutadiēns-1,3	-76,0	68,9	0,726
$CH_2=CH-CH_2-CH=CH_2$	Pentadiēns-1,4	-148,1	25,8	0,659
$CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH=CH_2$	Heksadiēns-1,5	-140,8	59,6	0,690

tronakceptoras jeb donoras grupas vai arī reakcijā piedalās polāri reaģenti), elektronu nobīdes virzienu norāda ar bultiņām:



2.3.4. ĶĪMISKĀS ĪPAŠĪBAS

Alkadiēniem raksturīgas pievienošanas reakcijas. Diēniem ar izolētām dubultsaitēm raksturīgas alkēniem līdzīgas pievienošanas reakcijas neatkarīgi vienai dubultsaitei no otras. Konjugētiem diēniem pievienošanas reakcijas noris vieglāk nekā diēniem ar izolētām dubultsaitēm. Reakcijā rodas 1,4 un 1,2 pievienošanās produkti. Butadiēna-1,3 reakcijas raksturīgas arī citiem konjugētiem alkadiēniem.

2.17. tabula

Alkadiēnu reakcijas

<p>Hidrogenēšana</p> <p>●</p>	<p>Katalītiski hidrogenējot alkadiēnus-1,3, veidojas alkēni un alkāni:</p> $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 \xrightarrow{\text{H}_2/\text{Ni}}$ <p style="text-align: center;">butadiēns</p> <div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="margin-right: 10px;"> \rightarrow \rightarrow \rightarrow </div> <div style="margin-right: 10px;"> $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ butēns-1 $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ butēns-2 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ butāns </div> </div>
<p>Halogenēšana</p> <p>●</p>	<p>Halogenējot alkadiēnus-1,3, viegli veidojas 1,2 vai 1,4 dihalogēnalkēni.</p> $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 \xrightarrow{\text{Cl}_2}$ <div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="margin-right: 10px;"> \rightarrow \rightarrow </div> <div style="margin-right: 10px;"> $\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ Cl Cl 1,2-dihlorbutēns-3 $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2$ Cl Cl 1,4-dihlorbutēns-2 </div> </div>
<p>Halogēnūdeņražu pievienošana</p> <p>●</p> <p>1,2 pievienošanās 1,4 pievienošanās</p>	<p>Butadiēnam-1,3 reaģējot ar halogēnūdeņradi, rodas nestabils π kompleksss, no kura savukārt ātri izveidojas konjugēti karbkatjoni. Halogēna anjonam saistoties ar konjugētajiem karbkatjoniem, rodas 1,2 vai 1,4 pievienošanās produkti.</p> $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 \xrightarrow{\text{HCl}} \overset{\delta\oplus}{\text{CH}_2}=\overset{\delta\oplus}{\text{CH}}-\overset{\delta\oplus}{\text{CH}}=\overset{\delta\oplus}{\text{CH}_2} + \overset{\delta\ominus}{\text{H}}-\overset{\delta\ominus}{\text{Cl}}$ <p style="text-align: center;">π kompleksss</p> <div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="margin-right: 10px;"> $\cdot\text{Cl}^\ominus$ \downarrow </div> <div style="margin-right: 10px;"> $\left[\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3 \right]$ \updownarrow $\left[\overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}=\overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3 \right]$ </div> </div> <p style="text-align: center;">karbkatjoni</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; margin-top: 10px;"> <div style="text-align: center;"> $\text{CH}_2-\overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}-\overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3$ 2-hlorbutēns-3 Cl </div> <div style="text-align: center;"> $\overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}_2-\overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}-\overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3$ 1-hlorbutēns-2 </div> </div>



<p>Diēnu sintēze</p>	<p>Alkadiēniem-1,3 pievienojoties dubultsaietei, iegūst sešlocekļu ciklu (<i>Dilsa—Aldera</i> reakcija, 1928.):</p> $ \begin{array}{c} \text{HC} \\ \\ \text{HC} \end{array} = \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \end{array} + \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{HC} \quad \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{HC} \quad \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \end{array} $ <p>butadiēns-1,3 etilēns cikloheksēns</p>
<p>Polimerizācija</p>	<p>Alkadiēnu-1,3 polimerizācija parasti notiek 1,4 stāvoklī. Kā piemaisījums rodas 1,2 pievienošanās polimēri. Polimerizāciju pēc radikāļu mehānisma (sk. nodaļu «Lielmolekulārie savienojumi») var attēlot šādi:</p> $ \begin{array}{l} \text{R} \cdot + \text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2 \longrightarrow \text{R} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \dot{\text{C}}\text{H}_2 \\ \text{R} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \dot{\text{C}}\text{H}_2 + \text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \downarrow \\ \text{R} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \dot{\text{C}}\text{H}_2 + n \text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \downarrow \\ \text{R} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 - [\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2]_n - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2 \end{array} $ <p>Polimerizācijas reakcija ir pamatā sintētiskā kaučuka iegūšanai</p>

2.3.5. SVARIGĀKIE PĀRSTĀVJI

Butadiēns-1,3 (divinils) $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$

Svarīga izejviela sintētiskā kaučuka, lateksa un plastmasu ražošanai.

2-metilbutadiēns-1,3 (izoprēns) $\text{CH}_2 = \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} - \text{CH} = \text{CH}_2$

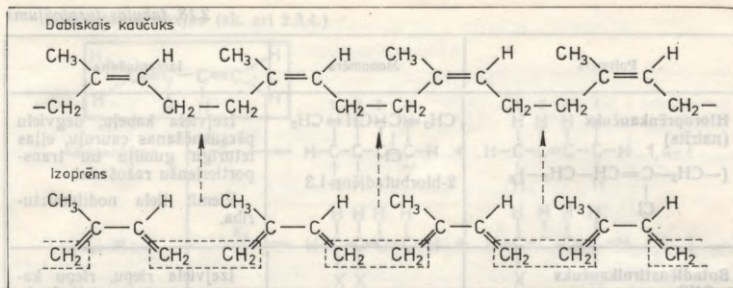
Svarīga izejviela sintētiskā kaučuka ražošanai. Izoprēns kā struktūrelements sastopams svarīgos dabas produktos, piemēram, dabiskajā kaučukā (sk. 2.9. att.), terpēnu un karotīna molekulās.

Dabiskais kaučuks (C_5H_8)_n

Dabisko kaučuku iegūst no kaučukaugu (piemēram, hevejas) piensulas — lateksa, kura satur $\approx 35\%$ kaučuka. Lateksu koagulē ar skābēm vai karsējot un iegūst jēlkaucūku (molekulmasa 150 000—500 000). Apstrādājot jēlkaucūku ar sēru (vulkanizācijas process), iegūst gumiju — materiālu ar lielu elastību, triecienizturību un nodilumizturību.

Kaučuka paveids ir gutaperča. Tās molekulām raksturīga *trans* konfigurācija (sk. nodaļu «Lielmolekulārie savienojumi»).

Dabiskais kaučuks ir izejviela riepu, cauruļu, izolācijas materiālu un plaša patēriņa priekšmetu ražošanai.



2.9. att. Dabisko kaučuku, kuru iegūst no kaučukkoka, var uzskatīt par izoprēna 1,4-polimerizācijas produktu.

Sintētiskie kaučuki (SK)

Tos iegūst, polimerizējot, piemēram, butadiēnu-1,3, izopropēnu, hloroprēnu. Polimerizācija noris pēc brīvo radikāļu vai jonu mehānisma (sk. 2.18. tab.).

Pirmo sintētiskā kaučuka ražošanas metodi izstrādāja S. Ļebedevs (1927—1932). Butadiēnu-1,3 viņš ieguva no etilspirta, bet polimerizāciju veica nātrija klātbūtnē.

Sintētiskos kaučukus ar specifiskām īpašībām iegūst, kopolimerizējot (kopēji polimerizējot) diēnus ar stirolu, akrilnitrilu, izobutilēnu u. c.

2.18. tabula

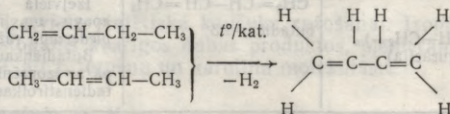
Polimērs	Monomērs	Izmantošana
Butadiēnkaučuks SKB ($-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$) _n (cis, trans konfigurācija)	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ butadiēns-1,3	Izejviela riepu, kabelu, apavu un mājaiņniecības piederumu ražošanai. Butadiēnkaučuku lieto kopā ar izoprēnkaučuku un butadiēnstirolkaučuku
Divinilkaučuks SKD ($-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$) _n (cis konfigurācija)	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ butadiēns-1,3	Izejviela riepu protektoru ražošanai. Nodilumizturības ziņā pārspēj dabisko kaučuku
Izoprēnkaučuks SKI ($-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-$) _n	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$ 2-metilbutadiēns-1,3	Izejviela riepu un citu augstvērtīgu gumijas izstrādājumu ražošanai

Polimērs	Monomērs	Izmantošana
Hloroprēnkaučuks (nairīts) $(-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_2-)_n$	$\text{CH}_2=\underset{\text{Cl}}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 2-hlorbutadiēns-1,3	Izejviela kabeļu, degvielu pārsūkņēšanas cauruļu, eļļas izturīgu gumiju un transportierleņu ražošanai. Piemīt liela nodilumizturība.
Butadiēnstirolkaučuks SKS $(-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-\text{CH}_2-)_n$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}=\text{CH}_2$ butadiēns-1,3 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}_2$ stirols	Izejviela riepu, riepu kameru un transportierleņu ražošanai. Piemīt liela nodilumizturība.

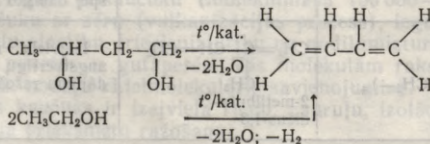
2.3.6. PĀRSKATS PAR ALKADIĒNIEM

Iegūšanas metodes (sk. arī 2.3.2.)

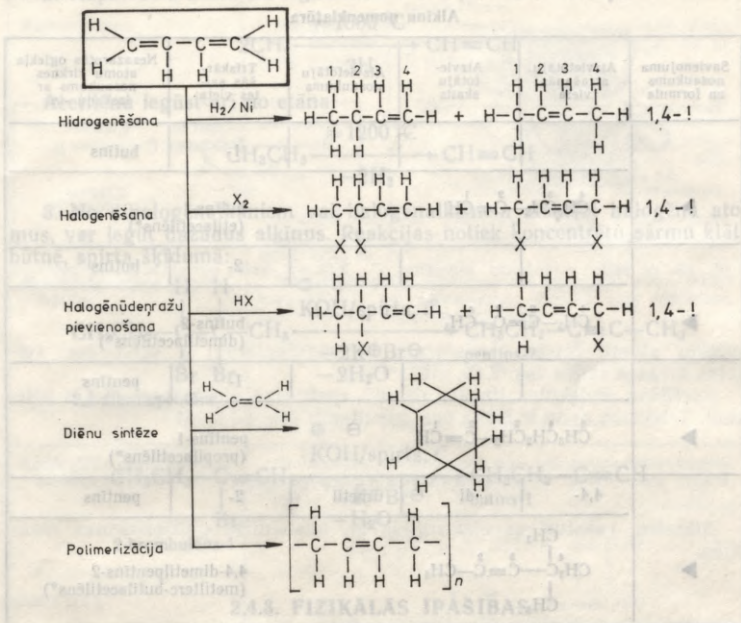
1. Dehidrogenējot alkānus un alkēnus:



2. Dehidratējot spirtus:



Alkadiēnu reakcijas (sk. arī 2.3.4.)



2.

2.4. ALKĪNI

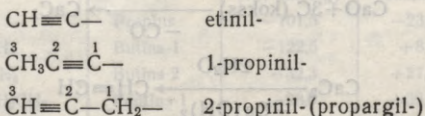


Nepiesātinātos ogļūdeņražus ar trīskāršo saiti sauc par alkīniem jeb acetilēniem.

2.4.1. NOMENKLATŪRA UN IZOMERIJA

Alkīnu nosaukumu veido ar izskaņu *-ins*, norādot ar ciparu oglekļa atomu, pie kura «sākas» trīskāršā saite. Alkīnu rindas pirmajam loceklim saglabājies triviālais nosaukums — acetilēns. Pēc racionālās nomenklatūras alkīnus uzskata par acetilēna atvasinājumiem (sk. 2.19. tab.).

Alkīnu atlikumu nosaukumu atvasina no alkīna nosaukuma ar izskaņu *-il*:



Alkīnu nomenklatūra

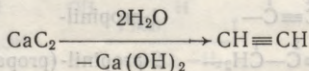
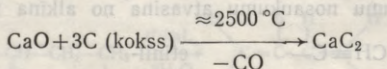
Savienojuma nosaukums un formula	Aizvietotāju atrašanās vieta	Aizvietotāju skaits	Aizvietotāju nosaukums	Trīskāršās saites vieta	Nesazarotās oglekļa atomu virknes nosaukums ar izskaņu -ins
▶ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$				1-	butīns
▶ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$	$\overset{4}{\text{C}}\text{H}_3\text{C}\overset{3}{\text{H}}\text{C}\overset{2}{\text{H}}\text{C}\overset{1}{\text{H}}\text{C}\equiv\text{CH}$				butīns-1 (etilacetilēns*)
▶ $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_3$				2-	butīns
▶ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$	$\overset{5}{\text{C}}\text{H}_3\text{C}\overset{4}{\text{H}}\text{C}\overset{3}{\text{H}}\text{C}\overset{2}{\text{H}}\text{C}\overset{1}{\text{H}}\text{C}\equiv\text{CH}$				pentīns-1 (propilacetilēns*)
▶ $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}\equiv\text{CH}$		di	metil	2-	pentīns
▶ $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}\equiv\text{CH}$	$\overset{4}{\text{C}}\text{H}_3\overset{3}{\text{C}}(\overset{4}{\text{C}}\text{H}_3)\overset{2}{\text{C}}\overset{1}{\text{C}}\equiv\text{CH}$				4,4-dimetilpentīns-2 (metilterc-butilacetilēns*)

* Racionālā nomenklatūra

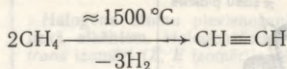
Atlikuma virknes numerāciju vienmēr sāk no tā oglekļa atoma, no kura atņemts ūdeņraža atoms.

2.4.2. IEGŪŠANAS METODES

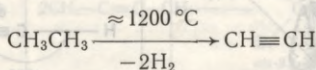
1. Kalcija karbīda reakcijā ar ūdeni veidojas acetilēns (F. Vēlers, 1862). Kalcija karbīdu iegūst no koka un kalcija oksīda, sakausējot tos elektriskajā krāsnī:



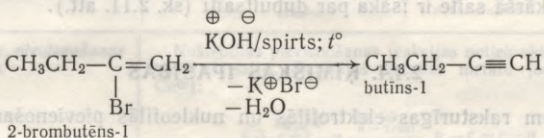
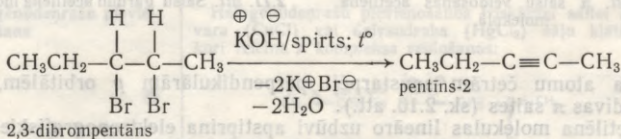
2. Rūpniecībā acetilēnu iegūst no metāna pirolīzes reakcijā:



Acetilēnu iegūst arī no etāna:



3. No dihalogēnalkāniem vai halogēnalkāniem atšķeļot halogēna atomus, var iegūt dažādus alkinus. Reakcijas notiek koncentrētu sārmu klātbūtnē, spirta šķīdumā:



2.4.3. FIZIKĀLĀS IPASĪBAS

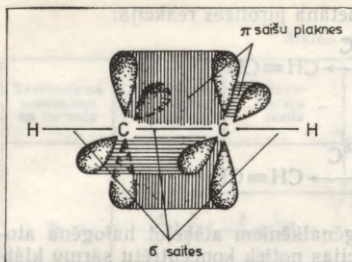
Pirmie rindas locekļi ir gāzes, sākot ar C_5H_8 līdz $\text{C}_{16}\text{H}_{30}$ — šķīdumi, pārējie — cietas vielas. Visi alkīni ir bezkrāsas savienojumi (sk. 2.20. tab.).

Oglekļa un ūdeņraža atomi acetilēna molekulā novietoti lineāri un saistīti ar σ saitēm. Oglekļa atomi ir *sp* hibridizācijas stāvoklī. Pārklājoties

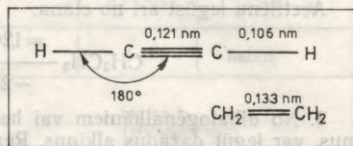
2.20. tabula

Alkīnu fizikālās konstantes

Formula	Nosaukums	Kuś. temp., °C	Virš. temp., °C	Blīvums d_4^{20}
$\text{HC}\equiv\text{CH}$	Acetilēns	-80,8 (127 mm Hg)	-83,8 (sublim.)	0,6200 (-84 °C)
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	Propīns	-101,5	-23,3	—
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_3$	Butīns-1	-122,5	+8,6	—
$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	Butīns-2	-32,3	+27,2	0,691
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	Pentīns-1	-98,0	+39,7	0,695



2.10. att. π saišu veidošanās acetilēna molekulā.



2.11. att. Saišu garumi acetilēna molekulā.

oglekļa atomu četrām savstarpēji perpendikulārām p orbitālēm, veidojas divas π saites (sk. 2.10. att.).

Acetilēna molekulas lineāro uzbūvi apstiprina elektronografiskie pētījumi. Trīskāršā saite ir īsāka par dubultsaiti (sk. 2.11. att.).

2.4.4. ĶĪMISKĀS IPASĪBAS

Alkīniem raksturīgas elektrofilās un nukleofilās pievienošanas reakcijas.

2.21. tabula

Alkīnu reakcijas

<p>Elektrofilās pievienošanas reakcijas</p>	$\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R} \xrightarrow{\text{XY}} \text{R}-\underset{\text{X}}{\text{C}}=\underset{\text{Y}}{\text{C}}-\text{R}' \xrightarrow{\text{XY}} \text{R}-\underset{\text{X}}{\text{C}}(\text{Y})-\underset{\text{X}}{\text{C}}(\text{Y})-\text{R}'$ <p style="text-align: center;">aizvietotie alkēni aizvietotie alkāni</p>
<p>Hydrogenēšana</p>	<p>XY ir H_2; Br_2; halogēnūdeņraži; CuX; Hg_2Cl_2</p> <p>Elektrofilās pievienošanas reakcijas norit grūtāk nekā pievienošanās alkēniem, jo trīskāršās saites elektroni ir ciešāk saistīti nekā dubultsaites elektroni (oglekļa atomi sp hibridizācijas stāvoklī ir elektronegatīvāki).</p> <p>Alkīnu hidrogenēšana notiek pakāpeniski (alkēni, alkāni) katalizatora klātbūtnē:</p> $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3 \xrightarrow[2\text{H}_2/\text{Ni, Pt}]{\text{vai Pd}} \text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ <p style="text-align: center;">butīns-2 butēns-2 butāns</p>

<p>Halogenēšana</p>	<p>Halogēna atomu pievienošanās alkēniem notiek lēnāk nekā alkēniem. Halogenēšanas reakcijā veidojas <i>cis</i> un <i>trans</i> izomēri (<i>Z</i>, <i>E</i> izomērija, sk. 2.2):</p> $2\text{CH}_3-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3 \xrightarrow{2\text{Br}_2} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{C}=\text{C} \\ \quad \\ \text{Br} \quad \text{Br} \end{array} + \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{Br} \\ \quad \\ \text{C}=\text{C} \\ \quad \\ \text{Br} \quad \text{CH}_3 \end{array}$ <p style="text-align: center;"><i>cis</i>-2,3-dibrombutēns-2 <i>trans</i>-2,3-dibrombutēns-2</p>
<p>Halogēnūdeņraža pievienošana</p>	<p>Reakcijā veidojas galvenokārt <i>trans</i> dibromizomērs. Reakcija sākas ar π kompleksa veidošanos (reakcijas mehānismu sk. 2.13. tab.).</p> <p>Halogēnūdeņraža pievienošanās trīskāršajai saitei sekmē vara (CuCl) vai dzīvsudraba (HgCl₂) sāļu klātbūtnē, kuri veicina π kompleksa veidošanos:</p> $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{CH} \xrightarrow{\text{H}-\text{Cl}} \begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$ <p style="text-align: center;">propīns 2-hlorpropēns-1</p>
<p>Nukleofilās pievienošanas reakcijas</p>	<p>Nukleofilās pievienošanas reakcijas notiek aktivētai trīskāršajai saitei. Reakcijas katalizē metālu joni (Hg²⁺, Cu⁺):</p> $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H} \xrightarrow{\text{H}-\text{Y}/\text{kat.}} \begin{array}{c} \text{R}-\text{C}=\text{C}-\text{H} \\ \quad \\ \text{Y} \quad \text{H} \end{array}$ <p style="text-align: center;">aizvietotie alkēni</p> <p style="text-align: center;">Y ir -OH, -CN, -OR, -COC-R'</p>
<p>Hidrātācija</p>	<p>Acetilēna hidratācijas reakciju pirmo reizi veica M. Kučerovs 1881. gadā.</p> $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+, \text{Hg}^{2+}} [\text{CH}_2=\text{CHOH}]$ <p style="text-align: center;">vinilspirts</p> \downarrow $\text{CH}_3-\text{C}=\text{O}$ <p style="text-align: center;">acetaldehīds</p> <p>Vinilspirts ir nestabils un viegli pārgrupējas par acetaldehīdu, no kura tālāk iegūst etiķskābi.</p> <p>Aizvietotie acetilēni hidratācijas rezultātā veido ketonus:</p> $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{CH} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+, \text{Hg}^{2+}} \begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$ <p style="text-align: center;">propīns acetons</p>

<p>Spirtu pievienošana</p> <p>●</p>	<p>Alkīni var pievienot spirtus sārmu klātbūtnē:</p> $\text{HO}-\text{C}_2\text{H}_5/\text{KOH}; \approx 150^\circ\text{C}$ $\text{HC}\equiv\text{CH} \longrightarrow \text{CH}_2=\text{CH}-\text{OC}_2\text{H}_5$ <p>vinilietilēteris</p>
<p>Karbonskābju pievienošana</p> <p>●</p>	<p>Reakcija noris katalizatoru klātbūtnē. Acetilēna reakcijā ar etiķskābi veidojas monomērs — vinilacetāts:</p> $\text{HOOC}-\text{CH}_3/\text{Hg}^{2\oplus} \text{ vai } \text{Cu}^\oplus$ $\text{HC}\equiv\text{CH} \longrightarrow \text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$ <p>vinilacetāts</p> <p>Vinilacetāts ir svarīga izejviela polivinilacetāta ražošanai (sk. nodaļu «Lielmolekulārie savienojumi»)</p>
<p>Ciānūdeņraža pievienošana</p> <p>●</p>	$\text{HC}\equiv\text{CH} \xrightarrow{\text{H}-\text{CN}/\text{CuCl}} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$ <p>akrilonitrils</p> <p>Vinilcianīds jeb akrilnitrils ir svarīga izejviela sintētiskās šķiedras — nitrona ražošanai</p>
<p>Polimerizācijas reakcijas</p> <p>Acetilēna dimerizācija</p> <p>●</p> <p>Acetilēna ciklotrimerizācija</p> <p>●</p>	<p>Katalizatoru klātbūtnē alkīni var veidot dimērus, cikliskus trimērus un citus polimerizācijas produktus.</p> $2\text{HC}\equiv\text{CH} \xrightarrow{\text{Cu}^\oplus, \text{H}^\oplus} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$ <p>vinilacetilēns</p> <p>Vinilacetilēns ir izejviela sintētiskā kaučuka ražošanai</p> <p>Polimerizējot acetilēnu un tā atvasinājumus metālorganisko savienojumu klātbūtnē, veidojas benzols un tā atvasinājumi:</p> $\begin{array}{c} \text{CH}\equiv\text{CH} \\ \\ \text{CH}\equiv\text{CH} \end{array} + \begin{array}{c} \text{CH} \\ \\ \text{CH} \end{array} \xrightarrow{\text{kat.}, t^\circ} \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \\ \backslash \quad / \\ \text{C} \quad \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$ <p>benzols</p>
<p>Oksidēšanas reakcijas</p> <p>●</p>	<p>Alkīni viegli oksidējas. Acetilēns atkarībā no oksidētāja un reakcijas apstākļiem veido dažādus produktus:</p> $\text{HC}\equiv\text{CH} \xrightarrow{\begin{array}{l} [\text{O}] \\ + \text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{O} \end{array}} \begin{array}{l} \text{HOOC}-\text{COOH} \\ \text{skābeņskābe} \\ \text{CO}_2 + \text{MnO}_2 + \text{KOH} \end{array}$ <p>Acetilēnu oksidējot ar kālija permanganātu ūdens klātbūtnē, violetais permanganāta šķīdums kļūst brūns (izdalās MnO_2). Oksidēšanas galaprodukts ir CO_2</p>

<p>Acetilēnūdeņraža aizvietošanas reakcijas</p>	$\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H} \xrightarrow[\text{-H}^\oplus]{\text{M}^\oplus} \text{R}-\text{C}\equiv\text{C}^\ominus:\text{M}^\oplus$												
<p>Acetilēnīdijona veidošanās</p>	<p>Udeņraža atomus pie triskāršas saites alķīnu molekulā var aizstāt ar metāliem un iegūt acetilēnīdus.</p> <p>Alķīni ir ļoti vājas skābes — vājākas par ūdeni, bet stiprākas par amonjaku. Tāpēc tie spēj jonizēties, veidojot acetilēnīdijonus:</p> $\text{R}-\overset{\delta^\ominus}{\text{C}}\equiv\overset{\delta^\oplus}{\text{C}}-\text{H} \rightleftharpoons \text{R}-\text{C}\equiv\text{C}^\ominus + \text{H}^\oplus$												
<p>Acetilēnīdi</p>	<p>Acetilēnīdu iegūšanai izmanto alķīnu reakciju ar metāliem, stiprām bāzēm (NaNH₂, NaOH, KOH) un vara vai sudraba sāļu šķīdumiem.</p> <p>Na/NH₃ (sašķ.)</p> <table border="0" style="width: 100%;"> <tr> <td style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> $\begin{array}{c} -1/2\text{H}_2 \\ \oplus \ominus \\ \text{NaNH}_2 \end{array}$ </td> <td style="font-size: 2em; padding: 0 10px;">}</td> <td style="padding: 0 10px;"> $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}^\ominus\text{Na}^\oplus$ </td> <td style="padding: 0 10px;">nātrija metilacetilēnīds</td> </tr> <tr> <td style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> $\begin{array}{c} -\text{NH}_3 \\ \oplus \ominus \\ \text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH} \end{array}$ </td> <td></td> <td style="padding: 0 10px;"> $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ag}$ </td> <td style="padding: 0 10px;">sudraba metilacetilēnīds</td> </tr> <tr> <td style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> $\begin{array}{c} \oplus \ominus \\ \text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{OH} \end{array}$ </td> <td></td> <td style="padding: 0 10px;"> $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Cu}$ </td> <td style="padding: 0 10px;">vara metilacetilēnīds</td> </tr> </table> <p>CH₃-C≡CH</p>	$\begin{array}{c} -1/2\text{H}_2 \\ \oplus \ominus \\ \text{NaNH}_2 \end{array}$	}	$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}^\ominus\text{Na}^\oplus$	nātrija metilacetilēnīds	$\begin{array}{c} -\text{NH}_3 \\ \oplus \ominus \\ \text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH} \end{array}$		$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ag}$	sudraba metilacetilēnīds	$\begin{array}{c} \oplus \ominus \\ \text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{OH} \end{array}$		$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Cu}$	vara metilacetilēnīds
$\begin{array}{c} -1/2\text{H}_2 \\ \oplus \ominus \\ \text{NaNH}_2 \end{array}$	}	$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}^\ominus\text{Na}^\oplus$	nātrija metilacetilēnīds										
$\begin{array}{c} -\text{NH}_3 \\ \oplus \ominus \\ \text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH} \end{array}$		$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ag}$	sudraba metilacetilēnīds										
$\begin{array}{c} \oplus \ominus \\ \text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{OH} \end{array}$		$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Cu}$	vara metilacetilēnīds										
<p>Saites</p> $\begin{array}{c} \\ -\text{C}-\text{M} \\ \end{array}$ <p>polaritāte</p>	<p>Acetilēnīdos saites C—M polaritāte mainās atkarībā no metāla elektronegativitātes. Tā, piemēram, nātrija acetilēnīdos ir jonu tipa saite, bet sudraba un vara acetilēnīdos — mazpolāra kovalentā saite.</p> <p>Vara un sudraba acetilēnīdi ir nestabili savienojumi, kas sildot vai no trieciena spēj eksplodēt. Acetilēnīdus plaši izmanto organiskajā sintēzē.</p>												

Acetilēns (etīns) HC≡CH

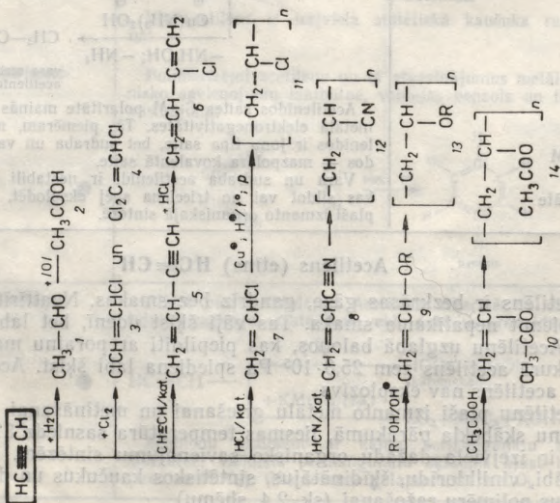
Acetilēns ir bezkrāsas gāze, gandrīz bez smakas. Neattīrītā acetilēnam piemīt nepatīkama smaka. Tas vāji šķīst ūdenī, bet ļoti šķīst acetona. Acetilēnu uzglabā balonos, kas piepildīti ar porainu masu un acetonu, kurā acetilēns zem 25,3·10⁵ Pa spiediena ļoti šķīst. Acetonā izšķīdināts acetilēns nav eksplozīvs.

Acetilēnu plaši izmanto metālu griešanai un metināšanai. Sadedzinot acetilēnu skābekļa pārākumā, liesmas temperatūra sasniedz 3150 °C. Acetilēns ir izejviela dažādu organisko savienojumu sintēzēm. No tā ražo etiķskābi, vinilhlorīdu, šķīdinātājus, sintētiskos kaučukus un dažādus monomērus polimēru ražošanai (sk. 2.4. shēmu).

Acetilēna rūpnieciskā izmantošana

2.4. shēma

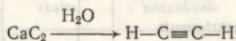
Nr.	Nosa ukums	Izmantošana
1	Acetaldehīds	Starpprodukts etiķskābes un krāsvielu ražošanai
2	Etiķskābe	Izejviela krāsvielu, ārstniecības vielu un šķīdinātāju ražošanai
3	1,2-dihloretilēns	Šķīdinātāji
4	Trihloretilēns	
5	Vinilacetilēns	Izejvielas sintētiskā kaučuka ražošanai
6	2-hlorbutadiēns	
7	Vinilhlorīds	Monomēri polimēru ražošanai
8	Akrilnitrils	
9	Vinilēteri	
10	Vinilacetāts	Plastmasas, elastomēri, ķīmiskas šķīdvielas
11	Polivinilhlorīds	
12	Poliakrilonitrils	
13	Polivinilēteri	
14	Polivinilacetāts	



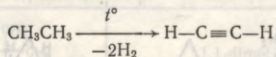
2.4.5. PĀRSKATS PAR ALKĪNIEM

Iegūšanas metodes (sk. arī 2.4.2.)

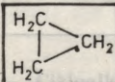
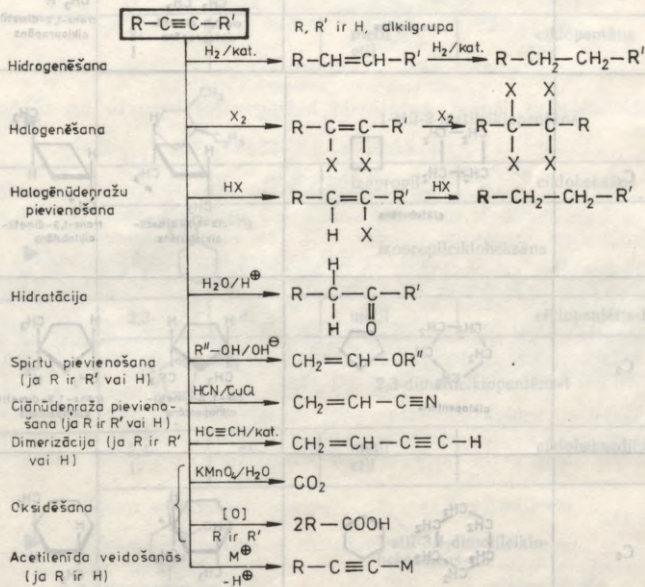
1. No kalcija karbīda reakcijā ar ūdeni:



2. Pirolizējot metānu vai etānu:



Alkīnu reakcijas (sk. arī 2.4.4.)

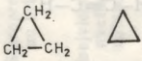


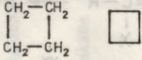
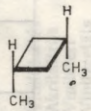
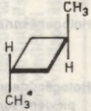
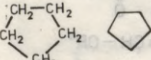


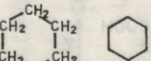




2.5. ALICIKLISKIE SAVIENOJUMI

Cikloalkāni, cikloalkēni un cikloalkadiēni ir cikliski ogļūdeņraži, kuru molekulās ir viens vai vairāki cikli.

Monociklisko alkānu nomenklatūra atvasināta no alkānu nomenklatūras, pievienojot priedēkli *ciklo*. Lai norādītu aizvietotāju atrašanās vietu molekulā, cikla oglekļa atomus apzīmē ar cipariem. Cikloalkānu formulas bieži raksta saīsināti, attēlojot tikai C—C saites (sk. 2.22. tab.).



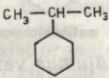

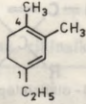
Cikloalkānu iedalījums un izomērija

Oglekļa atomu skaits ciklā	Strukturformula	Telpiskā izomērija
C ₃	 ciklopropāns	 <i>cis</i> -1,2-dimetilciklopropāns  <i>trans</i> -1,2-dimetilciklopropāns
C ₄	 ciklobutāns	 <i>cis</i> -1,3-dimetilciklobutāns  <i>trans</i> -1,3-dimetilciklobutāns
C ₅	 ciklopentāns	 <i>cis</i> -1,3-dimetilciklopentāns  <i>trans</i> -1,3-dimetilciklopentāns
C ₆	 cikloheksāns	 <i>cis</i> -1,3-dimetilcikloheksāns  <i>trans</i> -1,3-dimetilcikloheksāns

Ciklopropāna, ciklobutāna un ciklopentāna molekulās aizvietotāji var atrasties cikla plaknes vienā pusē vai plaknes pretējās pusēs (*cis*, *trans*, Z, E izomēri).

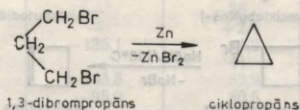
Dubultsaišu esamību un vietu cikloalkēnu un cikloalkadiēnu molekulās apzīmē tāpat kā alkēniem un alkadiēniem (sk. 2.23. tab.).

Aliciklisko savienojumu nomenklatūra

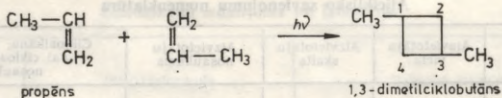
Savienojuma formula un nosaukums	Aizvietotāju vieta	Aizvietotāju skaits	Aizvietotāju nosaukums	Cikloalkāna, cikloalkēna vai cikloalkadiēna nosaukums
▶	1,1-	di	metil	ciklobutāns
				1,1-dimetilciklobutāns
▶	2- 1-		metil etil	ciklopentāns
				1-etil-2-metilciklopentāns
▶			izopropil	cikloheksāns
				izopropilcikloheksāns
▶	2,3-	di	metil	ciklopentēns-1
				2,3-dimetilciklopentēns-1
▶	3,4- 1-	di	metil etil	cikloheksadiēns-1,3
				1-etil-3,4-dimetilcikloheksadiēns-1,3

2.5.1. IEGŪŠANAS METODES

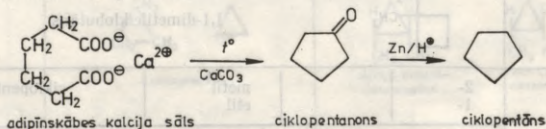
Cikloalkānu iegūšana. *Ciklopropānus* iegūst no 1,3-dihalogēnalkāniem, iedarbojoties uz tiem ar cinku:



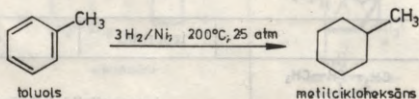
Ciklobutānus iegūst, fotoķīmiski dimerizējot alkēnus:



Ciklopentānus iegūst, reducējot ciklopentanonu, kuru savukārt sintezē no adipīnskābes kalcija sāls:

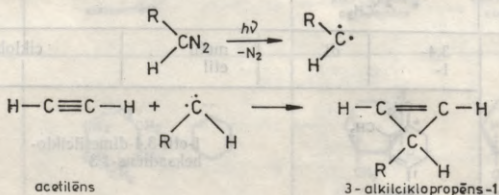


Cikloheksānus iegūst, katalītiski hidrogenējot benzolu un tā homologus:

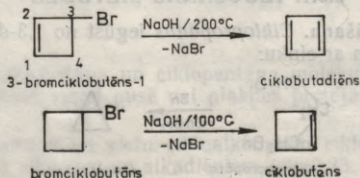


Ciklopentānu, cikloheksānu un to atvasinājumus var iegūt arī no naftas pārstrādes produktiem. Cikloalkānus, kurus iegūst no naftas, sauc arī par naftēniem.

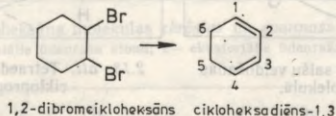
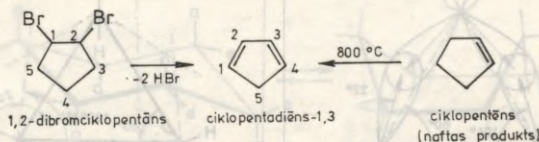
Cikloalkēnu un cikloalkadiēnu iegūšana. Ciklopropēnu iegūst, uz alkīniem iedarbojoties ar diazoalkāniem. Diazoalkāni reakcijas vidē sadalās un veido karbēnus — ļoti aktīvas daļiņas.



Ciklobutēnu un ciklobutadiēnu var iegūt, izmantojot atomu vai atomgrupējumu atšķelšanas reakcijas:



Ciklopentadiēnu un cikloheksadiēnu var iegūt no attiecīgiem 1,2-dihalogēncikloalkāniem.



2.5.2. FIZIKĀLĀS IPASĪBAS

Ciklopropāni un ciklopropēni, ciklobutāni un ciklobutēni ir bezkrāsas gāzes vai šķidrums. Ciklopentāni, cikloheksāni un to nepiesātinātē analogi — bezkrāsas šķidrums (sk. 2.24. tab.). Cikloalkāni un cikloalkēni ūdenī nešķīst, bet šķīst organiskajos šķīdinātājos.

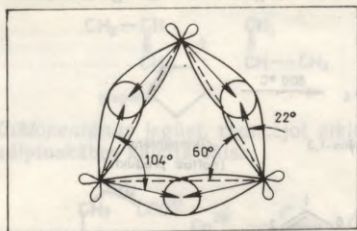
Ciklopropāna un ciklobutāna molekulas ir līdzīgas regulāram trijstūrim vai kvadrātam. Leņķi starp oglekļa atomiem ciklos ir attiecīgi 60° un 90° . Sie leņķi, it īpaši ciklopropānam, stipri atšķiras no tetraedriskā leņķa (oglekļa atoms parastais valences leņķis $109^\circ 28'$). Hibridizēto sp^3 oglekļa atomu elektronu orbitāļu pārklāšanās C—C saitēs notiek nepilnīgi, neskarot asi, kas savieno šos atomus (sk. 2.12. att.).

Veidojoties ciklopropāna ciklam, ievērojami tiek deformēts tetraedriskais leņķis, un notiek valences leņķa sasprīgšana. Ar šo valences leņķa sasprīgšanu izskaidro ciklopropāna (ciklobutāna) cikla mazo stabilitāti

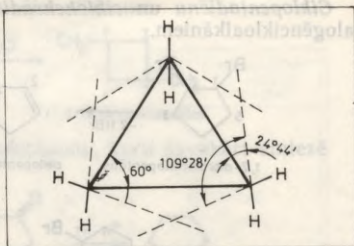
2.24. tabula

Cikloalkānu, cikloalkēnu un cikloalkadiēnu fizikālās konstantes

Nosaukums	Kuś. temp., $^\circ\text{C}$	Virś. temp., $^\circ\text{C}$	Blīvums d_4^{20}
Ciklopropāns	-127,4	-33,9	0,689 (-40 $^\circ\text{C}$)
Ciklobutāns	-90,2	+12,9	0,703
Ciklopentāns	-93,8	49,3	0,746
Cikloheksāns	+6,5	80,7	0,778
Metilcikloheksāns	-126	100	0,769
Ciklopropēns	—	-36	—
Ciklobutēns	—	+2,4	0,733 (0 $^\circ\text{C}$)
Ciklopentēns	-135,1	44,2	0,778 (10 $^\circ\text{C}$)
Ciklopentadiēns-1,3	—	41	0,805 (19 $^\circ\text{C}$)
Cikloheksēns	-103,5	82,9	0,811
Cikloheksadiēns-1,3	-95,0	80,5	0,840



2.12. att. sp^3-sp^3 veida σ saišu veidošanās ciklopropāna molekulā.



2.13. att. Tetraedriskā leņķa deformācija ciklopropāna molekulā.

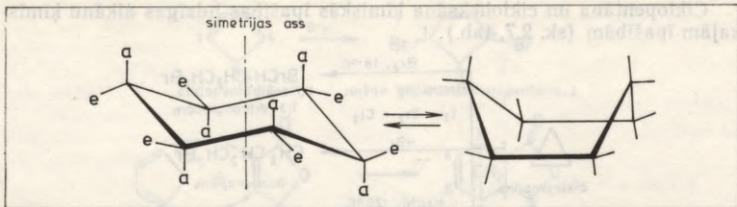
(*Baijera sprieguma teorija*, 1885). Ciklopropāna molekulas saspiējuma leņķis $\alpha = (109^\circ 28' - 60^\circ) : 2 = 24^\circ 44'$ (sk. 2.13. att.). Cikloalkānu saspiējuma leņķi un sadegšanas siltums raksturo stabilitātes palielināšanos rindā no ciklopropāna līdz cikloheksānam (sk. 2.25. tab.).

Ciklopentāna un cikloheksāna molekulas veido regulāri piecstūri un sešstūri, kuru iekšējie valenču leņķi ir atbilstoši 108° un 120° (planārām molekulām). Ciklopentāna molekulā valences leņķis tuvs tetraedriskajam, un pēc sprieguma teorijas ciklopentānam vajadzētu būt stabilākam nekā cikloheksānam. Istenībā stabilāks ir cikloheksāns un tā homologi, kuru molekulas nav planāras. Cikloheksāna molekulai iespējamas divas izliektās formas: «krēsla» un «vannas» konformācijas. Leņķi starp C—C saitēm šajās formās atbilst tetraedriskajam leņķim — $109^\circ 28'$ (sk. 2.14. att.). «Vannas» konformācijai daļēji savērpjoties, izveidojas trešā cikloheksāna konformācija — *twist*-konformācija, kas ir nedaudz stabilāka par «vannas» konformāciju (sk. 2.15. att.).

2.25. tabula

Cikloalkānu saspiējuma leņķi un sadegšanas siltums

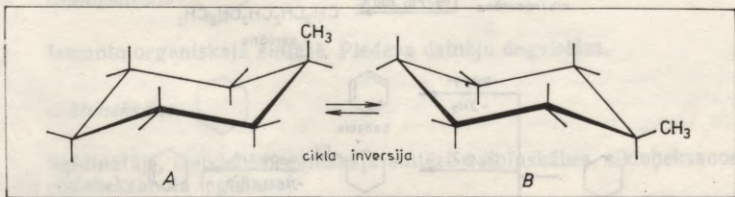
Tetraedriskais leņķis	Ciklopropāns	Ciklobutāns	Ciklopentāns	Cikloheksāns
$109^\circ 28'$	$24^\circ 44'$	$9^\circ 44'$	$0^\circ 44'$	planārai molekulai: $-5^\circ 16'$ neplanārai molekulai: $0^\circ 0'$
CH_2 grupas sadegšanas siltums, kJ/mol				
659,5	698,0	686,7	666,4	659,5



2.14. att. Cikloheksāna molekulas «krēsla» un «vannas» konformācija:
 a — aksiālie ūdeņraža atomi; e— ekvatoriālie ūdeņraža atomi.



2.15. att. Cikloheksāna tvist konformācija.



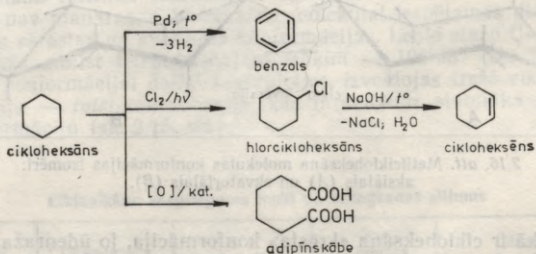
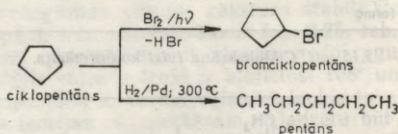
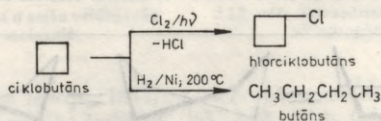
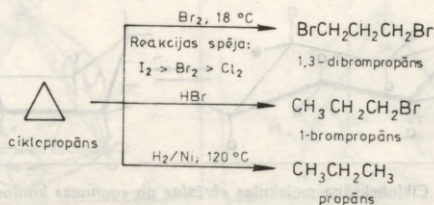
2.16. att. Metilcikloheksāna molekulas konformācijas izomēri:
 aksiālais (A) un ekvatoriālais (B).

Stabilākā ir cikloheksāna «krēsla» konformācija, jo ūdeņraža atomi atrodas tālāk viens no otra. «Krēsla» konformācijā ir divu tipu ūdeņraža atomi, kas novietojas radiāli vai paralēli cikla simetrijas asij. Pirmos sauc par ekvatoriāliem (e), ošos — par aksiāliem (a) ūdeņraža atomiem. Konformēri viegli pārvēršas viens otrā, t. i., aizvietotājs cikloheksāna molekulā var ieņemt gan ekvatoriālu, gan aksiālu stāvokli. So pārvērtību sauc par cikla inversiju (sk. 2.16. att.).

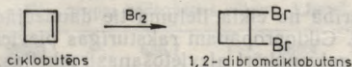
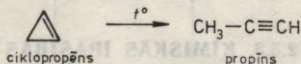
2.5.3. ĶĪMISKĀS ĪPAŠĪBAS

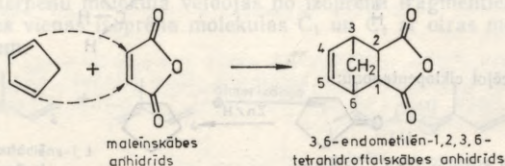
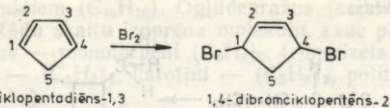
Cikloalkāni. Atkarībā no cikla lieluma tie daudzējādā ziņā līdzīgi alkēniem vai alkāniem. Ciklopropānam raksturīgas pievienošanas reakcijas, bet ciklobutānam — galvenokārt aizvietošanas reakcijas.

Ciklopentāna un cikloheksāna ķīmiskās īpašības līdzīgas alkānu ķīmiskajām īpašībām (sk. 2.7. tab.).



Cikloalkēni un cikloalkadiēni. Paaugstinātā temperatūrā vai ķīmiskās reakcijās viegli notiek šo savienojumu ciklu uzslēgšanās vai veidojas alkēni vai alkīni. Ciklobutēni, ciklopentēni un cikloheksēni reaģē tāpat kā alkēni: tiem raksturīgas pievienošanas reakcijas. Ar ciklopentadiēnu-1,3 un cikloheksadiēnu-1,3 viegli notiek diēnu sintēze (sk. 2.17. tab.).





2.

2.5.4. ALICIKLISKO SAVIENOJUMU IZMANTOŠANA

Ciklopropāns



Izmanto ķirurģijā par anestēzijas līdzekli un organiskajā sintēzē.

Ciklopentāns



Izmanto organiskajā sintēzē. Piedeva dzinēju degvielām.

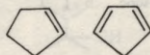
Cikloheksāns



Šķīdinātājs, izejviela organiskajā sintēzē adipīnskābes, cikloheksanona un cikloheksanola iegūšanai.

Adipīnskābe ir izejviela poliamīdu iegūšanai.

Ciklopentēns un ciklopentadiēns



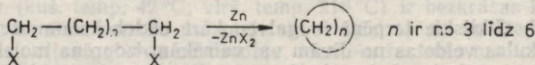
Ciklopentēnu un ciklopentadiēnu izmanto organiskajā sintēzē ciklopentāna atvasinājumu iegūšanai.

Dimerizētu ciklopentadiēnu — diciklopentadiēnu izmanto sintētiskās pērnīcas ražošanai.

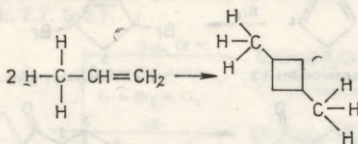
2.5.5. PĀRSKATS PAR CIKLOALKĀNIEM

Iegūšanas metodes (sk. arī 2.5.1.)

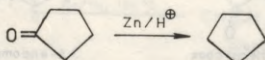
1. No 1,3-dihalogēnalkāniem:



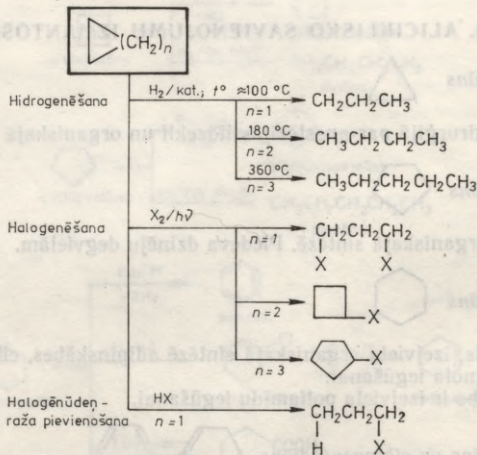
2. Dimerizējot alkēnus:



3. Reducējot ciklopentanonu:



Cikloalkānu reakcijas (sk. arī 2.5.3.)



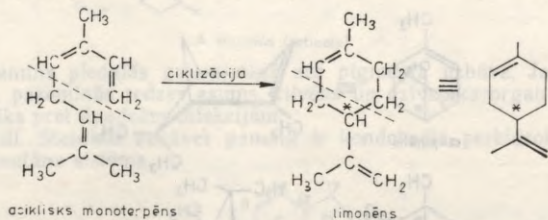
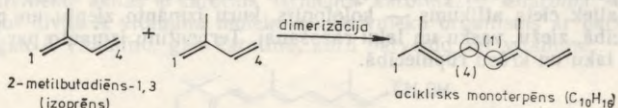
2.5.6. SVARĪGĀKĀS ALICIKLISKĀS DABASVIELAS

Terpēni, karotīni un steroidi ir svarīgi alicikliski dabasvielu produkti. Terpēni sastopami augu ēteriskajās eļļās, skuju koku sveķos un terpentīnā. Karotīni un steroidi sastopami gan augu, gan dzīvnieku valsts vielās. Karotīni ir dzeltenas vai dzeltenoranžas dabas krāsvielas, kas piešķir augļiem un taukvielām krāsu. Karotīni dzīvnieku organismā nokļūst ar barību. Pie steroidiem pieder sterīni — steroidie spirti (dzimumhormoni un sirds glikozīdi). Dzīvnieku organismos ir zoosterīni, bet augos — fitosterīni.

Terpēni. Cikliskie terpēni ir galvenokārt cikloheksāna atvasinājumi, kuru molekulas veidotas no divām vai vairākām izoprēna molekulām. Tā, piemēram, parastie terpēni uzskatāmi par divu izoprēna molekulu (C₅H₈)

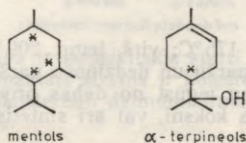
dimerizācijas produktiem ($C_{10}H_{16}$). Oglūdeņražus (acikliskie un alicikliskie), kas satur dažādu skaitu izoprēna molekulu, sauc par izoprenoīdiem (dimerizēts izoprēns — monoterpēni (C_5H_8)₂, trimerizēts — seskviterpēni (C_5H_8)₃, diterpēni — (C_5H_8)₄, karotīni — (C_5H_8)₈, politerpēni — dabiskais kaučuks (C_5H_8)_n).

Ciklisko terpēnu molekula veidojas no izoprēna fragmentiem, savstarpēji saistoties vienas izoprēna molekulas C_1 un C_4 ar otras molekulas C_3 un C_4 atomiem:



Monociklisko un biciklisko terpēnu molekulās var būt viena vai vairākas dubultsaites un bez alicikliskā cikla arī skābekli saturošas funkcionālās grupas: hidroksilgrupa, aldehīdgrupa un ketogrupa, karboksilgrupa.

Terpēnu molekulas satur vienu vai vairākus asimetriskus oglekļa atomus; dabā sastopamie terpēni ir optiski aktīvi savienojumi.



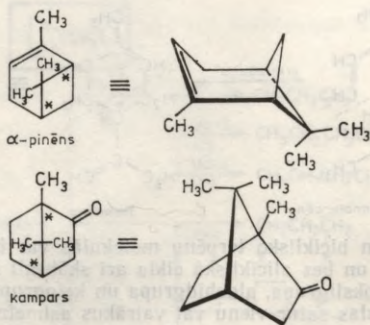
Limonēns (virš. temp. 176 °C) — bezkrāsas šķidrums ar citronu smaržu. Iegūst no dabas produktiem (sastopams citronu, apelsīnu un mandarīnu eļļā, ķīmenēs, selerijās, priežu skuļās u. c.). Limonēns ir optiski aktīvs savienojums. (+)-limonēns atrodams citronu un apelsīnu eļļā, ķīmenēs un selerijās. Priežu skuļas satur (–)-limonēnu. Racemiskās formas limonēnu (\pm), kas pazīstams ar nosaukumu dipentēns, iegūst kaučuka sausajā pārtvaicē vai dimerizējot izoprēna molekulas. Dipentēns sastopams arī terpentīnā.

Mentols (kuš. temp. 42 °C; virš. temp. 216 °C) ir bezkrāsas kristāliska viela ar piparmētru smaržu un garšu. Labi šķīst spirtā un ēterī. Mentols ir piparmētru eļļas galvenā sastāvdaļa. Mentolu izmanto medicīnā kā antiseptisku līdzekli, pret neiralģiskām sāpēm un pret stenokardiju.

α -terpineols (kuš. temp. 40 °C) ir smaržviela ar ceriņu vai maijpuķīšu smaržu. Iegūst no augu ēteriskajām eļļām. Izmanto parfimērijā.

α -pinēns (virš. temp. 156 °C) ir šķidrums ar priežu skuju smaržu. Labi šķīst organiskajos šķīdinātājos. Ir terpentīna galvenā sastāvdaļa (terpentīns satur apmēram 80% α -pinēna). Terpentīnu izmanto pinēna iegūšanai. Pinēns savukārt ir izejviela organiskajā sintēzē (sintētiskais kampars, terpīnhidrāts).

Terpentīnu iegūst, pārtaicējot skuju koku sveķus ar ūdens tvaiku. Pārī paliek ciets atlikums — kolofonijs, kuru izmanto ziepju un papīra rūpniecībā, ziežu, vasku un laku ražošanai. Terpentīnu izmanto par šķīdinātāju laku un krāsu rūpniecībā.



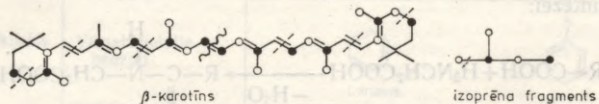
Kampars (kuš. temp. 175 °C; virš. temp. 209 °C) ir bezkrāsas kristāliska viela ar īpatnēju smaržu un dedzinošu garšu. Labi šķīst organiskajos šķīdinātājos. Kamparu iegūst no dabas produktiem, pārtaicējot ar ūdens tvaiku kamparkoka koksni, vai arī sintētiski, izomerizējot pinēnu, oksidējot borneolu.

Dabā sastopamais kampars ir optiski aktīvs. Izomerizējot pinēnu, iegūst optiski neaktīvo (\pm)-kamparu. Oksidējot (–)-borneolu (to iegūst no balteglu eļļas), veidojas (–)-kampars.

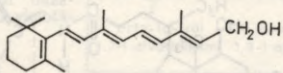
Kamparu izmanto par plastifikatoru celuloīda un laku ražošanai. Lieto kā medicīnisku preparātu sirdsdarbības un centrālās nervu sistēmas stimulēšanai.

Karotīni. Zaļie augi fotosintēzes procesā no vienkāršām minerālvielām sintēzē komplicētas organiskās vielas. Fotosintēzē piedalās pigmenti — hlorofils un karotinoīdi. Pazīstami apmēram 100 dažādi karotinoīdi (dzeltenas un dzeltenoranžas krāsas produkti); karotīns (atrodams visos augos, piemēram, burkānos), ksantofils (visās augu zaļajās daļās), likopīns (tomātu sarkanā krāsvielā) u. c. Karotinoīdi pieder izoprenoīdu gru-

pai. Raksturīgs karotinoīdu pārstāvis ir dabā plaši izplatītais β -karotīns $C_{40}H_{56}$:



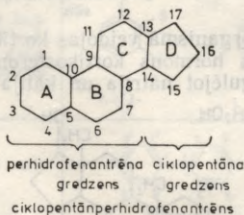
Dzīvnieku aknās β -karotīns fermenta karotināzes iedarbībā sadalās, veidojot divas A vitamīna molekulas. Dzīvnieku organisms ar barību saņem gan A vitamīnu, gan karotīnu, kuru pārveido par vitamīnu:



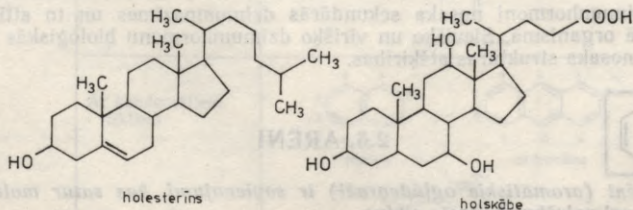
A vitamīns (retinols)

A vitamīns piedalās gaismjutīgā acs pigmenta uzbūvē. Ja trūkst A vitamīna, pazeminās redzes asums, cilvēka un dzīvnieka organisms kļūst uzņēmīgāks pret daudzām infekcijām.

Steroidi. Steroīdu uzbūves pamatā ir kondensēta perhidrofenantrēna un ciklopentāna sistēma.

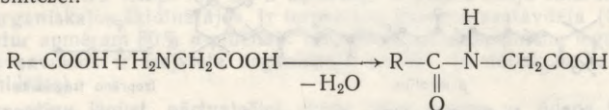


Svarīga stereoīdu grupa ir policikliskie spirti — sterīni. Dzīvnieku organismā visbiežāk sastopamais sterīns ir holesterīns. Sterīnu grupai pieder arī žultskābes, kortikosteroni, dzimumhormoni u. c. Sterīniem piemīt liela bioloģiskā aktivitāte.



Holesterīns vielmaiņas procesā cilvēka un dzīvnieku organismā veido žultsskābes, piemēram, holskābi. Glikokols ar holskābi veido glikoholskābi. Žultsskābes sāļi ir virsmaktīvas vielas. Tās veicina tauku emulgēšanu un

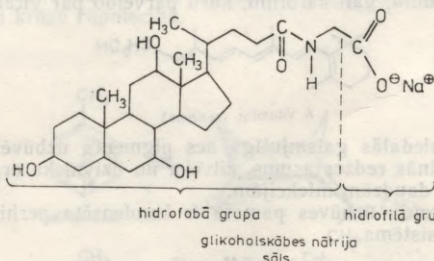
fermenta lipāzes aktivāciju; lipāze katalizē emulgēto tauku hidrolīzi. Taukskābes, kuras rodas hidrolīzē, tiek izmantotas organismam raksturīgo tauku sintēzei:



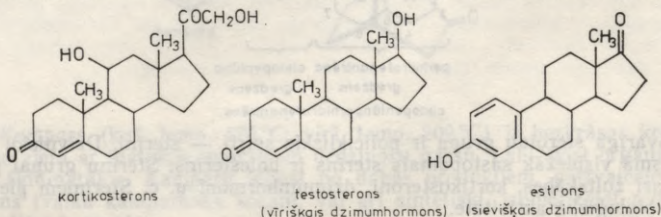
holskābe

glicīns
(glikokols)

glikoholskābe



Tieši no holesterīna organismā veidojas kortikosteroni un dzimumhormoni. Virsnieru garozas hormonus kortikosteronus piedalās minerālvielu vielmaiņas procesos, regulējot nātrija un kālija jonu sadali organismā.



Dzimumhormoni nosaka sekundārās dzimum pazīmes un to attīstību augošā organismā. Sievišķo un vīrišķo dzimumhormonu bioloģiskās iedarbības nosaka struktūras atšķirības.













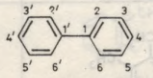
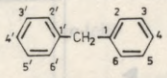
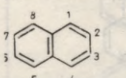
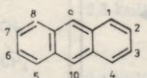
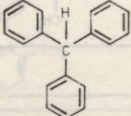
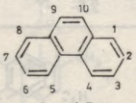
2.6. ARĒŅI

Arēņi (aromātiskie ogļūdeņraži) ir savienojumi, kas satur molekulā vienu vai vairākus benzola ciklus.

Pirmo reizi benzolu izdalīja no akmeņogļu sausās pārtvaices produktiem M. Faradejs 1825. gadā. Benzola struktūrformulu pirmais publicēja A. Kekulē 1865. gadā.

Arēnu iedalījums

2.

Monocikliskie arēni	Vienaižvietotie benzoli	 benzols		
	Divaižvietotie benzoli (ar vienādiem vai dažādiem aizvietotājiem)	 <i>orto</i> -(<i>o</i> - vai 1,2-) atvasinājumi	 <i>meta</i> -(<i>m</i> - vai 1,3-) atvasinājumi	 <i>para</i> -(<i>p</i> - vai 1,4-) atvasinājumi
		 <i>o</i> -	 <i>m</i> -	 <i>p</i> -
Trīsaizvietotie benzoli (ar vienādiem vai dažādiem aizvietotājiem)	 1, 2, 3-	 1, 2, 4-	 1, 3, 5-	
Policikliskie arēni	Ar izolētiem cikliem	 bifenils	 difenilmetāns	
	Ar kondensētiem cikliem	 naftalīns	 ar. trācēns	
		 trifenilmetāns		
		 fenantrēns		


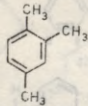

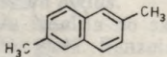
2.6.1. NOMENKLATŪRA UN IZOMĒRIJA

Benzola homologus ar alkilgrupām (arī alkenilgrupām vai alkinilgrupām) gredzenā sauc par alkilbenzoliem (alkenilbenzoliem vai alkinilbenzoliem). Lai nosauktu arēnus ar diviem vai vairākiem aizvietotājiem, gredzena oglekļa atomus apzīmē ar cipariem. Divaizvietotos benzolus (1,2-, 1,3- un 1,4-) sauc arī par *orto*, *meta* un *para* (saīsināti *o*, *m*, *p*) izomēriem (sk. 2.27. tab.).







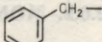
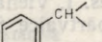
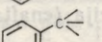
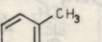
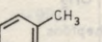
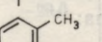


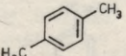


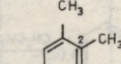
Arēnu atlikumu (arilgrupu) nosaukumus atvasina ar izskaņu *-il*. Daudziem arēniem un arilgrupām ir speciāli triviālie nosaukumi (sk. 2.28. tab.), kuri minēti sistematiskajā (IUPAC) nomenklatūrā.

2.27. tabula

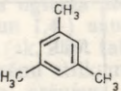
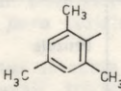
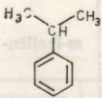
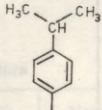
Arēnu nomenklatūra

Savienojuma formula un nosaukums	Aizvietotāju vieta	Aizvietotāju skaits	Aizvietotāju nosaukums	Cikla nosaukums
▶	1,2-	di	metil	benzols
▶			1,2-dimetilbenzols (<i>orto</i> -ksilols)	
▶	1,2,4-	tri	metil	benzols
▶			1,2,4-trimetilbenzols (pseudokumols)	
▶			izopropil	benzols
▶			izopropilbenzols (kumols)	
▶	2,6-	di	metil	naftalīns
▶			2,6-dimetilnaftalīns	

Dažu arēnu un to atlikumu nosaukumi

Struktūrformula	Nosaukums	Arēna atlikuma formula	Arēna atlikuma nosaukums
	benzols	   	fenil- o-fenilēn- m-fenilēn- p-fenilēn-
	toluols (metilbenzols)	     	benzil- benzilidēn- benzenil- o-tolil- m-tolil- p-tolil-
  	<i>o</i> -ksilols (1,2-dimetilbenzols) <i>m</i> -ksilols (1,3-dimetilbenzols) <i>p</i> -ksilols (1,4-dimetilbenzols)	  	2,3-ksilil- 2,4-ksilil- 2,5-ksilil-

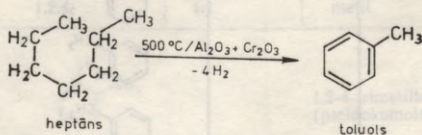


Struktūrformula	Nosaukums	Arēnu atlikuma formula	Arēnu atlikuma nosaukums
	mezitilēns (1,3,5-trime- tilbenzols)		mezitil-
	kumols (izopropil- benzols)		p-kumil-

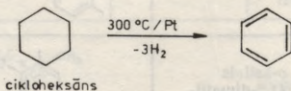
2.6.2. MONOCIKLISKIE ARĒNI

Iegūšanas metodes. 1. Viena no galvenajām arēnu iegūšanas metodēm ir akmeņogļu sausā pārtvaice. Šādā veidā iegūst benzolu, toluolu, ksilolus, naftalīnu, antracēnu u. c.

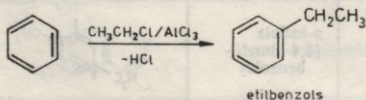
2. Dehidrociklizācija («naftas aromatizācija»):



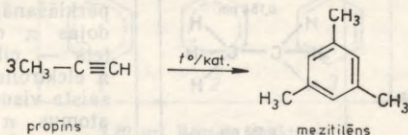
3. Dehidrogenēšana:



4. Alkilējot benzolu, iegūst arēnu atvasinājumus (*Fridela—Kraftsa* reakcija, 1877). Alumīnija hlorīds palielina halogēnalkāna elektrofilitāti (tieksmi veidot jaunu kovalento saiti):



5. Ciklotrimerizācija:



Fizikālās īpašības. Benzols un tā tuvākie homologi ir bezkrāsas šķīdumi ar lieliem gaismas laušanas koeficientiem. Ūdenī šķīst maz, bet labi — organiskajos šķīdinātājos. Benzols un tā homologi labi šķīdina taukus, eļļas, sveķus un kaučukus. Deg ar kūpošu liesmu. Ir indīgi.






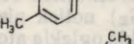

Benzola molekula ir pilnīgi simetriska, un seši oglekļa atomi veido regulāru sešstūri. Saišu garumi starp oglekļa atomiem ir vienādi — 0,139 nm (tas ir lielums starp dubultsaites garumu un vienkāršās saites garumu). Leņķi starp saitēm ir trigonālie — 120° (sk. 2.17. att.).

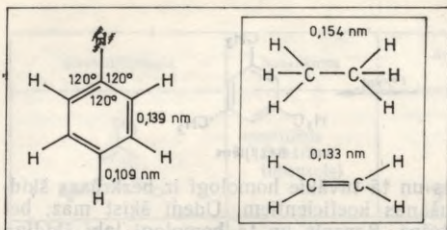
Benzolu ciklu veido oglekļa atomi sp^2 hibridizācijas stāvoklī. Katrs oglekļa atoms veido trīs σ saites, kuras atrodas vienā plaknē, un vienu p orbitāli, kas perpendikulāra benzola gredzena plaknei. Sešas sp^2 — s un sešas sp^2 — sp^2 orbitāles veido σ saites starp C—H un C—C atomiem (sk.

2.

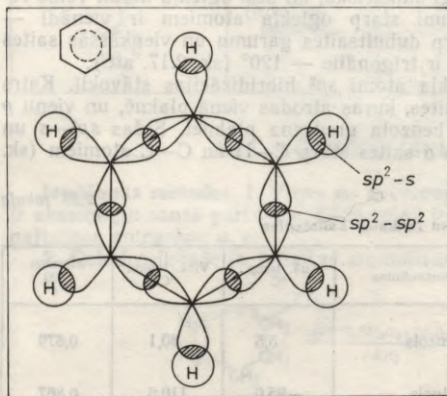
2.29. tabula

Arēnu fizikālās konstantes

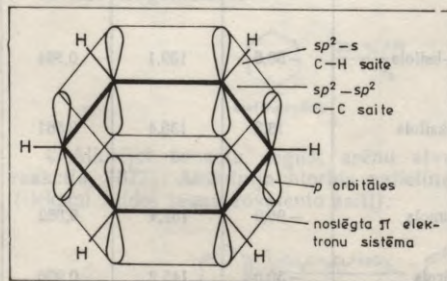
Formula	Nosaukums	Kuš. temp., °C	Virš. temp., °C	Blīvums $\frac{20}{d_4}$
	benzols	5,5	80,1	0,879
	toluols	-95,0	110,6	0,867
	o-kxilols	-29,0	144,4	0,880
	m-kxilols	-53,6	139,1	0,864
	p-kxilols	13,3	138,4	0,861
	kumols	-96,9	152,4	0,862
	stirols	-30,6	145,2	0,906



2.17. Benzola molekulas C—H un C—C saišu garumi.



2.18. att. sp^2-s un sp^2-sp^2 veida σ saišu veidošanās benzola molekulā.



2.19. att. π elektronu blīvuma sadalījums benzola molekulā.

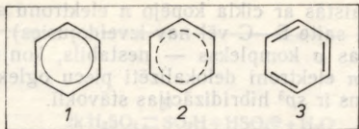
2.18. att.); sešu p orbitāļu pārklāšanās rezultātā veidojas π elektronu sistēma — cikliska noslēgta π elektronu sistēma, kura saista visus sešus oglekļa atomus. π elektronu blīvums visās C—C saitēs ir izlīdzināts. Šī izlīdzināšanās saistīta ar sistēmas kopējās enerģijas samazināšanos, kas arī nosaka arēnu lielo stabilitāti (sk. 2.19. att.). Struktūras stabilitāte un ar tām saistītās ķīmiskās īpatnības nosaka šādu sistēmu aromātisko raksturu.

Lai parādītu, ka neaizvietotam benzolam visas C—C saites ir vienādas, ieteikt struktūrformulu attēlot ar sešstūri ievilkto apli (sk. 2.20. att. 1 vai 2). Aplis apzīmē π elektronu delokalizāciju un π saišu izlīdzināšanos.

Parasti gan lieto Kekulē formulu ar trim dubultsaitēm (3), paturot prātā saišu īpatnības arēnu sistēmās.

Ķīmiskās īpašības. Benzola sistēmai raksturīgas elektrofīlas aizvietošanas reakcijas (S_E), bet grūti norisinās pievienošanas reakcijas.

Aizvietošanas reakcijas ar elektrofīliem reaģentiem (S_E) notiek pie benzola cikla oglekļa atomiem (sk. 2.5. shēmu). Elektrofīlais reaģents reakcijā piedalās pozitīvi lādētu jonu veidā E^+ (sk. 2.30. tab.), kas rodas, reaģentam disociējot (arī polarizējoties). Reakcijas sākumā

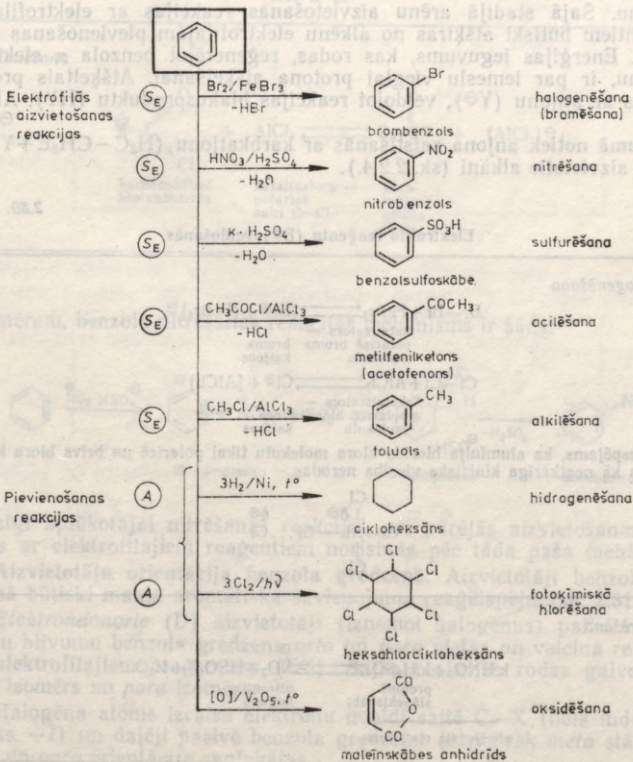


2.20. att. Benzola struktūras nosacītie attēlojumi.

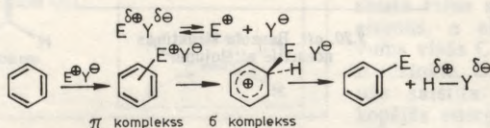
2.

2.5. shēma

Benzola reakcijas



elektrofilā daļiņa saistās ar cikla kopējo π elektronu sistēmu, veidojot π kompleksu (ķīmiskā saite E—C vēl nav izveidojusies). Veidojoties jaunai σ saitei E—C, rodas σ komplekss — nestabils, konjugēts karbkatjons. σ kompleksā četri π elektroni delokalizēti piecu oglekļa atomu sistēmā. Sestais oglekļa atoms ir sp^3 hibridizācijas stāvoklī.

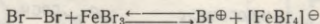


Pēc protona atšķelšanas σ kompleksā divi saites C—H elektroni ar četriem delokalizētiem π elektroniem veido atjaunotu stabili π elektronu sistēmu. Šajā stadijā arēnu aizvietošanas reakcijas ar elektrofilajiem reaģentiem būtiski atšķiras no alkēnu elektrofilajām pievienošanas reakcijām. Enerģijas ieguvums, kas rodas, reģenerējot benzola π elektronu sistēmu, ir par iemeslu vieglai protona atšķelšanai. Atšķeltais protons saistās ar anjonu (Y^-), veidojot reakcijas blakusproduktu (HY). Alkēnu gadījumā notiek anjona saistišanās ar karbkatjonu (H_2C-CH_2E+Y), un rodas aizvietotie alkāni (sk. 2.2.4.).

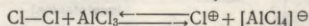
2.30. tabula

Elektrofilo reaģentu (E^\oplus) veidošanās

Halogenēšana

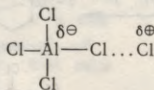


katalizators —
polarizē broma —
molekulu katjons

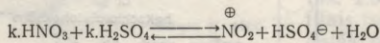


katalizators —
polarizē hlora —
molekulu katjons

Iespējams, ka alumīnija hlorīds hlora molekulu tikai polarizē un brīvs hlora katjons kā neatkarīga kinētiska vienība nerodas.



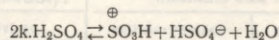
Nitrēšana



protonē
slāpekļskābi
nitrējošais maisījums

nitronija
katjons

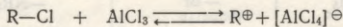
Sulfurēšana



vai arī
H₂SO₄+SO₃
(oleums)

protonēts
sēra tri-
oksīds

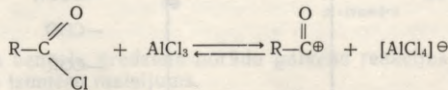
Alkilēšana



halogēn-
alkāni

katalizators —
polarizē —
saiti C—Cl —
karb-
katjons—

Acilēšana

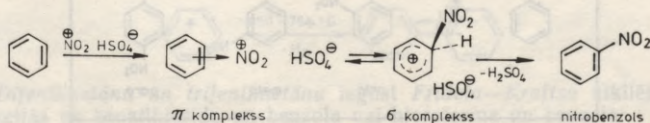


karbonskābes
hloranhidrīds

katalizators —
polarizē
saiti C—Cl

karb-
katjons —
acilija
jons

Piemēram, benzola nitrēšanas reakcijas mehānisms ir šāds:



Līdzīgi aplūkotajai nitrēšanas reakcijai, arī pārējās aizvietošanas reakcijas ar elektrofilajiem reagentiem norisinās pēc tāda paša mehānisma.

Aizvietoņtāju orientācija benzola gredzenā. Aizvietoņtāju benzola gredzenā būtiski maina aromātiskā savienojuma reaģētspēju (sk. 2.31. tab.).

Elektrononorie (D) aizvietoņtāju (izņemot halogēnus) palielina elektronu blīvumu benzola gredzena *orto* un *para* vietās un veicina reakcijas ar elektrofilajiem reagentiem (E[⊕]). Šajās reakcijās rodas galvenokārt *orto* izomērs un *para* izomērs.

Halogēna atoms izraisa elektronu nobīdi saitē C—X (liels indukcijas efekts *-I*) un daļēji pasivē benzola gredzenu (visvairāk *meta* stāvokli); *orto* un *para* orientācija saglabājas.

2.31. tabula

**Elektrononorie (D) un elektronakceptorie (A)
aizvietotāji benzola gredzenā**

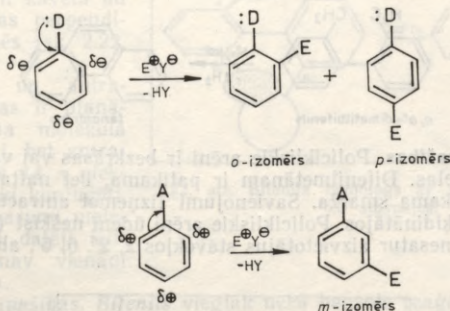
D (<i>orto</i> un <i>para</i> orientanti)		A (<i>meta</i> orientanti)
veicina reakcijas	pasīvē reakcijas	pasīvē reakcijas
—OH	—F	—NO ₂
—OR	—Cl	⊕ —NH ₃
—OC ₆ H ₅	—Br	⊕ —NR ₃
—NH ₂	—I	—CCl ₃
—NR ₂		—SO ₃ H
—R(CH ₃)		—COOH
—Ar		—COOR
		—CHO
		—COR
		—C≡N

2.32. tabula

Benzola homologu nitrēšana

Aizvietotāji X	Izomēri, %		
	<i>orto</i>	<i>meta</i>	<i>para</i>
—CH ₃	56,5	3,5	40
—CH(CH ₃) ₂	12,0	8,5	79,5
—Cl	29,6	0,9	68,9
—Br	36,5	1,2	62,4
—NO ₂	6,4	93,2	0,3
—CF ₃	—	100,0	—

Elektronakceptorās (A) grupas samazina elektronu blīvumu benzola gredzenā, it īpaši *orto* un *para* stāvoklī, un apgrūtina aizvietošanas reakcijas ar elektrofilajiem reagentiem. Šajās reakcijās galvenokārt veidojas *meta*-izomērs (sk. 2.32. tab.).

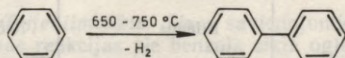


Orientācija benzola gredzenā norāda galveno reakcijas virzienu. Bieži reakcijā rodas izomēru maisījums.

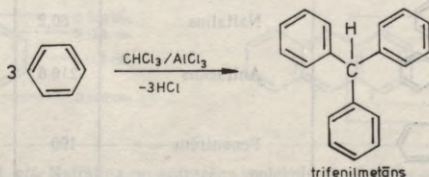
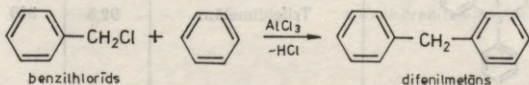
2.6.3. POLIČIKLISKIE ARĒNI

Policikliskie arēni var būt ar izolētiem vai kondensētiem benzola gredzeniem. Izolētie cikli savienoti tieši vai ar oglekļa atomu starpniecību. Kondensētiem cikliem kopīgi ir divi vai vairāki oglekļa atomi.

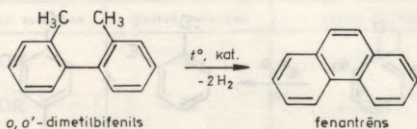
Iegūšanas metodes. *Bifenilu* iegūst, pirolizējot benzolu:



Difenilmetānu un *trifenilmetānu* iegūst *Fridela—Kraftsa* alkilēšanas reakcijās no benzilchlorīda un benzola vai hloroforma un benzola:

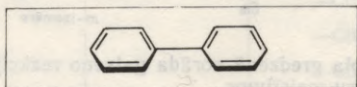


Naftalina, antracēna, fenantrēna galvenais iegūšanas avots ir akmeņogļu darva. Naftalīnu izdala no vidējās un smagās eļļas frakcijas, antracēnu un fenantrēnu — no antracēnijas. Fenantrēnu iegūst, sintētiski dehidrociklizējot *o,o'*-dimetilbifenilu.



Fizikālās īpašības. Policikliskie arēni ir bezkrāsas vai vāji iedzeltenas kristāliskas vielas. Difenilmetānam ir patīkama, bet naftalīnam — raksturīga, nepatīkama smarža. Savienojumi (izņemot antracēnu) labi šķīst organiskajos šķīdinātājos. Policikliskie arēni ūdenī nešķīst (sk. 2.33. tab.).

Ja bifenils nesatur aizvietotājus stāvokļos 2, 2', 6, 6', abi cikli atrodas



2.21. att. Planāra bifenila molekula.

2.33. tabula

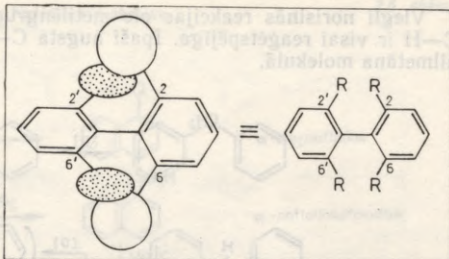
Policiklisko arēnu fizikālās konstantes

Formula	Nosaukums	Kuš. temp., °C	Virš. temp., °C	Blīvums d_{4}^{20}
	Bifenils	70,5	254	0,992 (73°)
	Difenilmetāns	26,6	266	1,001
	Trifenilmetāns	92,5	360	1,014 (99°)
	Naftalīns	80,2	218	1,145
	Antracēns	216,6	351	1,250 (27°)
	Fenantrēns	100	340	1,025

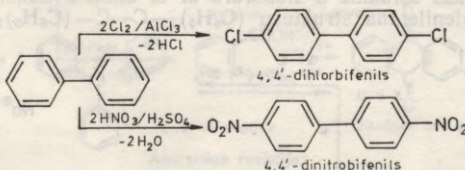
vienā plaknē — molekula ir planāra (sk. 2.21. att.). Ievadot aizvietotājus, ciklu brīvā griešanās ap saitī $C_1-C'_1$ ir kavēta un cikli novietojas perpendikulārās plaknēs (sk. 2.22. att.).

Naftalina un antracēna molekulas ir planāras. Naftalina molekulā 10 π elektroni, bet antracēna molekulā 14 π elektroni ir cikliski konjugēti. C—C saišu garumi molekulās ir tikai daļēji izlīdzināti un nav vienādi (sk. 2.23. att.).

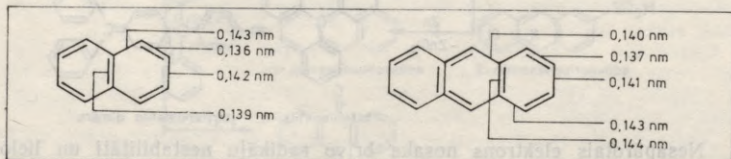
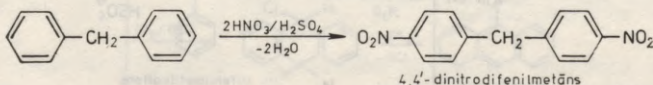
Kīmiskās īpašības. Bifenils vieglāk nekā benzols reaģē ar elektrofilajiem reaģentiem. Aizvietošanas reakcijās rodas galvenokārt 4, 4' (*para*) izomēri.



2.22. att. Bifenila homologs ar aizvietotājiem 2,2', 6,6' stāvokļos.

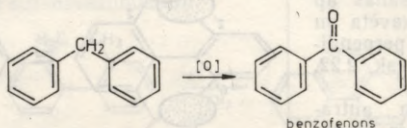


Difenilmetāns, Trifenilmetāns. Šiem savienojumiem raksturīgas elektrofilās aizvietošanas reakcijas pie benzola cikla oglekļa atomiem:

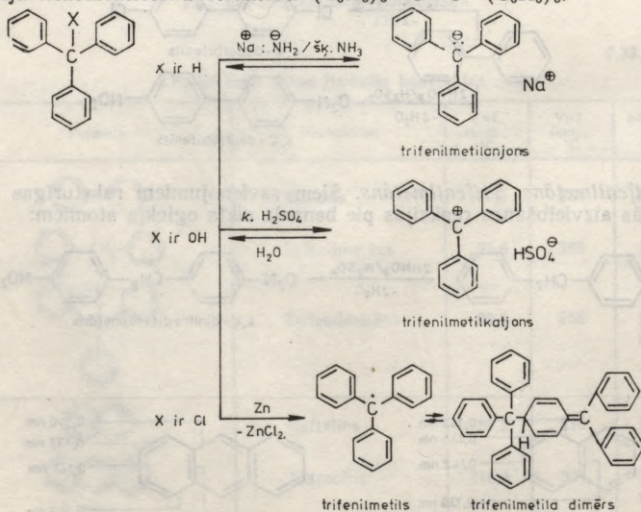


2.23. att. Naftalina un antracēna molekulu C—C saišu garumi.

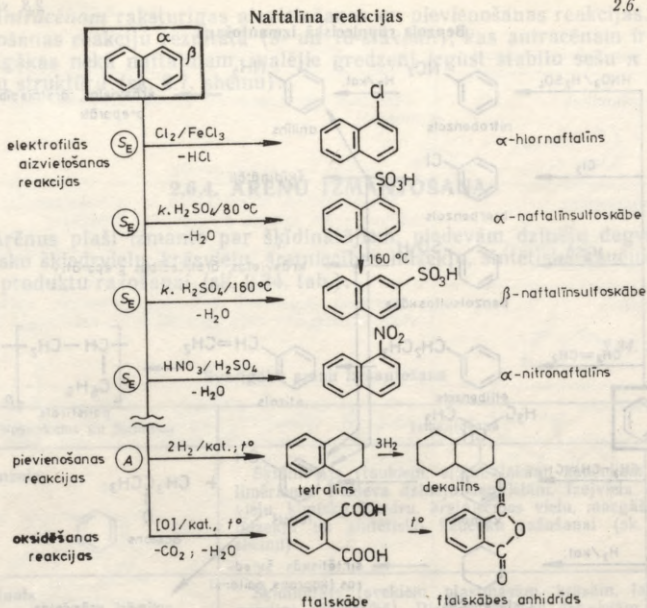
Viegli norisinās reakcijas pie metilēngrupas oglekļa atoma, jo saite C—H ir visai reaģētspējīga. Ipaši augsta C—H saites aktivitāte ir trifenilmetāna molekulā.



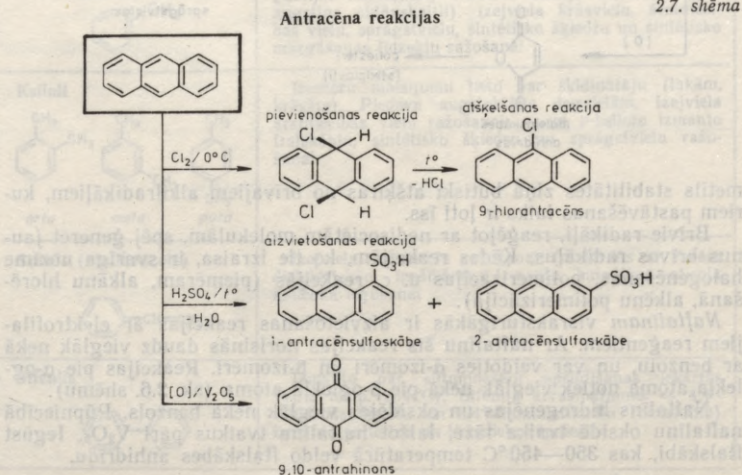
Trifenilmetāns ar stiprām bāzēm, piemēram, nātrija amīdu, veido karbanjonu, bet trifenilkarbinols ar koncentrētu sērskābi — karbkatjonu. Trifenilhlorometānam piemīt spēja veidot stabilizētu brīvo radikāli (*M. Gombergs*, 1900), kas šķīdumā ir līdzsvarā ar tā dimēru. Sākotnēji tam pie rakstīja heksafeniletāna struktūru (C₆H₅)₃-C-C-(C₆H₅)₃.



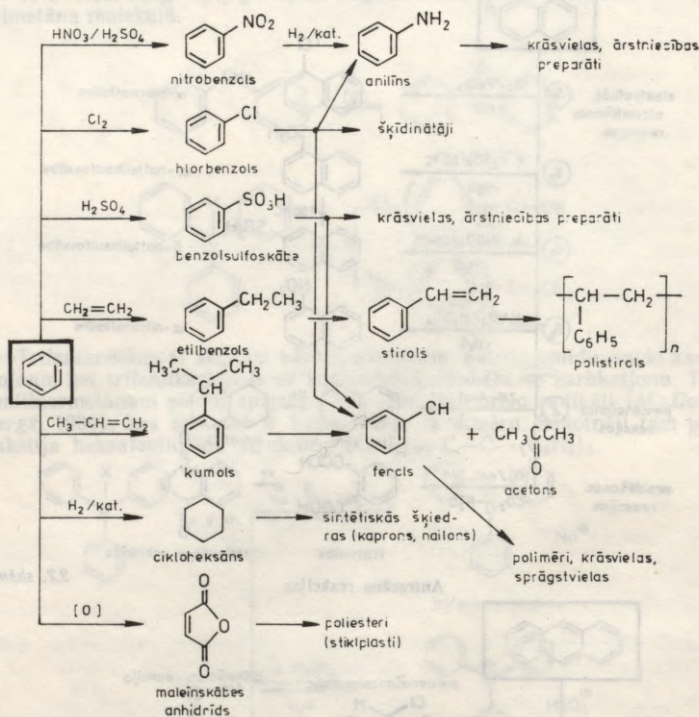
Nesapārotais elektrons nosaka brīvo radikāļu nestabilitāti un lielo reaģētspēju. Trifenilmetila stabilizāciju rada nesapārotā elektrona konjugācija ar benzola cikla elektroniem (elektrona delokalizācija). Trifenil-



2.



Benzola rūpnieciskā izmantošana



metils stabilitātes ziņā būtiski atšķiras no brīvajiem alkilradikāļiem, kuriem pastāvēšanas laiks ir ļoti īss.

Brīvie radikāļi, reaģējot ar nedisociētām molekulām, spēj ģenerēt jaunus brīvos radikāļus. Ķēdes reakcijām, ko tie izraisa, ir svarīga nozīme halogēnēšanas, polimerizācijas u. c. reakcijās (piemēram, alkānu hlorēšana, alkēnu polimerizācijā).

Naftalinam visraksturīgākās ir aizvietošanas reakcijas ar elektrofilajiem reagentiem. Ar naftalīnu šīs reakcijas norisinās daudz vieglāk nekā ar benzolu, un var veidoties α -izomēri un β -izomēri. Reakcijas pie α -oglekļa atoma notiek vieglāk nekā pie β -oglekļa atoma (sk. 2.6. shēmu).



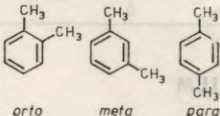
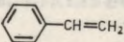
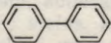
Naftalīns hidrogenējas un oksidējas vieglāk nekā benzols. Rūpniecībā naftalīnu oksidē tvaika fāzē, laižot naftalīna tvaikus pāri V₂O₅, iegūst ftalskābi, kas 350—450°C temperatūrā veido ftalskābes anhidrīdu.

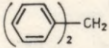


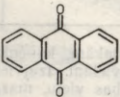
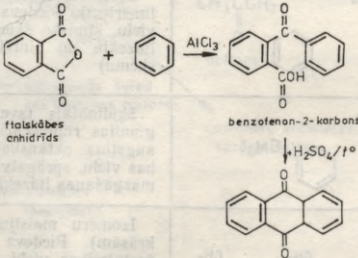
Antracēnam raksturīgas aizvietošanas un pievienošanas reakcijas. Pievienošanas reakciju rezultātā (9- un 10-stāvoklī), kas antracēnam ir raksturīgākas nekā naftalīnam, malējie gredzeni iegūst stabilu sešu π elektronu struktūru (sk. 2.7. shēmu).

2.6.4. ARĒNU IZMANTOSANA

Arēnus plaši izmanto par šķīdinātājiem, piedevām dzinēju degvielās, ķīmisko šķiedrvielu, krāsvielu, ārstniecības līdzekļu, sintētiskā kaučuka un citu produktu ražošanai (sk. 2.34. tab.).

Svarīgāko arēnu izmantošana

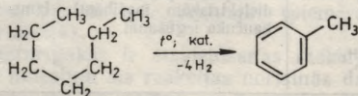
Nosaukums un formulas	Izmantošana
Benzols 	Šķīdinātājs (taukiem, eļļām, lakām, kaučukam, polimēriem). Piedeva dzinēju degvielām. Izejviela krāsvielu, ķīmisko šķiedru, ārstniecības vielu, mazgāšanas līdzekļu un sintētisko kaučuku ražošanai (sk. 2.8. shēmu)
Toluols 	Šķīdinātājs (sveķiem, plastmasām, krāsām, lakām, gumijas rūpniecībā). Piedeva dzinēju degvielām (paaugstina oktānskaitli). Izejviela krāsvielu, ārstniecības vielu, sprāgstvielu, sintētisko šķiedru un sintētisko mazgāšanas līdzekļu ražošanai
Ksiloli  <i>orto</i> <i>meta</i> <i>para</i>	Izomēru maisījumu lieto par šķīdinātāju (lakām, krāsām). Piedeva augstoktāna degvielām. Izejviela ārstniecības vielu ražošanai. <i>o</i> - un <i>p</i> -ksilolu izmanto ftalskābju, sintētisko šķiedru un sprāgstvielu ražošanai
Stirols (vinilbenzols) 	Izejviela polistirola ražošanai (materiāls ar labām dielektriskām īpašībām). Izmanto butadiēna—stirola kaučuka iegūšanai
Bifenils 	Izmanto par siltumnesēju apsildīšanas iekārtās (virš. temp. 254 °C). Bifenila atvasinājumus — 4,4'-dihidroksidifenilu un 4,4'-diaminodifenilu (benzidīnu) izmanto polimēru un krāsvielu rūpniecībā

Nosaukums un formula	Izmantošana
Difenilmetāns 	Izmanto par smaržvielu ziepju rūpniecībā (apelsīnu smarža)
Trifenilmetāns 	Trifenilmetāna atvasinājumi ar hidroksigrupām un aminogrupām benzola gredzenos ir krāsvielas
Naftalīns 	Izejviela ftalskābes anhidrīda, krāsvielu, sprāgstvielu, ārstniecības vielu un šķīdinātāju ražošanai
Antrahinons 	Svarīga izejviela dispero un kodināmo krāsvielu ražošanai (piemēram, iegūst krāsvielu alizarīnu). Antrahinonu rūpnieciski iegūst ftalskābes anhidrīda reakcijā ar benzolu: <div style="text-align: center; margin-top: 10px;">  <p style="margin-left: 100px;">ftalskābes anhidrīds</p> <p style="margin-left: 300px;">benzofenon-2-karbonskābe</p> <p style="margin-left: 350px;">↓ H₂SO₄/170°</p> </div>

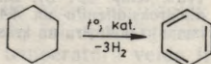
2.6.5. PĀRSKATS PAR ARENIEM

Iegūšanas metodes (2.6.2.)

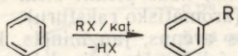
1. Dehidrociklizācija:



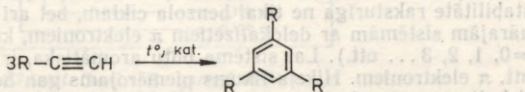
2. Dehidrogenēšana:



3. Alkilēšana:

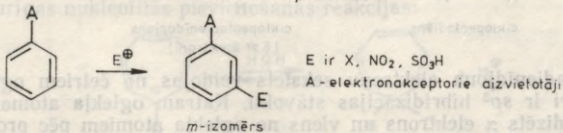
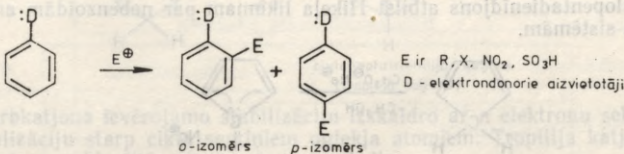
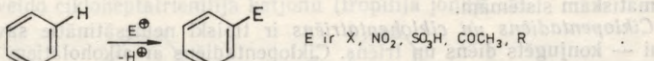


4. Ciklotrimerizācija:

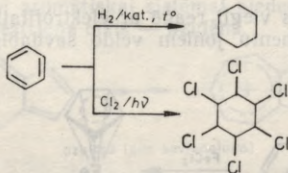


Arēnu rakcijas (sk. arī 111. lpp.)

Aizvietošanas reakcijas ar elektrofilajiem reaģentiem:



Pievienošanas reakcijas:



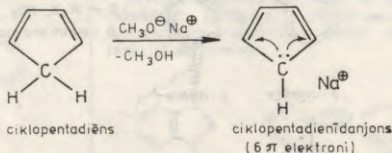
2.6.6. CIKLISKO KONJUGĒTO SISTĒMU «AROMĀTISKAIS» RAKSTURS

Benzola sistēmai raksturīga liela stabilitāte un savdabīga reaģētspēja. Ar benzolu viegli notiek aizvietošanas reakcijas (halogēnēšana, nitrēšana, sulfurēšana, acilēšana un alkilēšana), bet grūti — pievienošanas reakcijas. Tāpēc vielas, kuru molekulās ir benzola gredzens, tika izdalītas atsevišķā klasē un nosauktas par *aromātiskajiem ogļūdeņražiem*. Fizikālo

un ķīmisko īpašību kopumu, kāds piemīt šiem savienojumiem, sauc par *aromātiskajām īpašībām* (aromātisko raksturu).

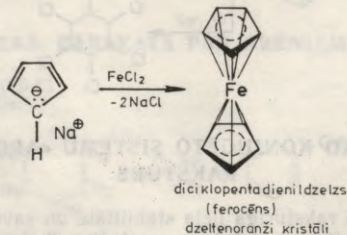
Apskatot monocikliskos arēnus, jau minēts, ka sešu π elektronu blīvums visās C—C saitēs ir izlīdzināts, t. i., delokalizēts. E. Hikelis (1931), analizējot ciklisko sistēmu kvantu ķīmiskos aprēķinus, secināja, ka liela stabilitāte raksturīga ne tikai benzola ciklam, bet arī citām cikliskām planārajām sistēmām ar delokalizētiem π elektroniem, kuru skaits $4n+2$ ($n=0, 1, 2, 3 \dots$ utt.). Lai sistēma būtu aromātiska, ir jābūt 2, 6, 10, 14... utt. π elektroniem. Hikeļa likums piemērojams gan benzola rindas aromātiskajiem savienojumiem, gan arī trislocekļu, četrlocekļu, pieclocēkļu un septiņlocekļu cikliskajām sistēmām, kuru stabilitāti nosaka π elektronu cikliskā delokalizācija. Šādas cikliskās sistēmas sauc par nebenzoīdām aromātiskām sistēmām.

Ciklopentadiēns un cikloheptatriēns ir tipiski nepiesātinātie savienojumi — konjugēts diēns un triēns. Ciklopentadiēns ar alkoholātiem veido anjoni — ciklopentadienīdjonu, kuram ir π elektronu sekstets. Tādējādi arī ciklopentadienīdjons atbilst Hikeļa likumam par nebenzoīdām aromātiskām sistēmām.

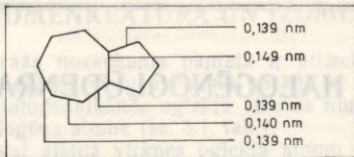


Ciklopentadienīdiona elektronu sekstets veidojas no četriem oglekļa atomiem, kuri ir sp^2 hibridizācijas stāvoklī. Katram oglekļa atomam ir viens nehibridizēts π elektrons un viens no oglekļa atomiem pēc protona atšķelšanas saglabā elektronu pāri. Šie seši elektroni veido delokalizētu π elektronu sistēmu.

Ciklopentadienīdjons viegli reaģē ar elektrofilajiem reaģentiem un ar pārejas metālisko elementu joniem veido savdabīgus savienojumus — metalocēnus.

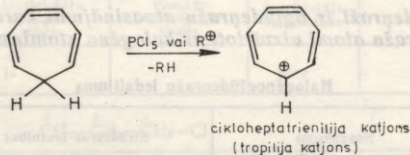


Metallocēni (ferocēns, kobaltocēns u. c.) ir krāsaini savienojumi, kuri pārdestilējot nesadalās. Tiem raksturīgas reakcijas ar elektrofilajiem reaģentiem.

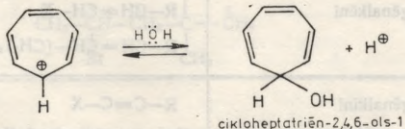


2.24. att. C—C saišu garumi azulēna molekulā.

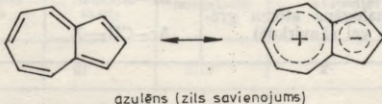
Cikloheptatriēns ar elektronakceptoriem reagentiem, atšķēlot hidridjonu, veido cikloheptatrienilija katjonu (tropilija jonu).



Karbkatjona ievērojamo stabilizāciju izskaidro ar π elektronu seksteta delokalizāciju starp cikla septiņiem oglekļa atomiem. Tropilija katjonam raksturīgas nukleoīlās pievienošanas reakcijas:



Stabilai nebenzoidai aromātiskai sistēmai pieder arī kondensēts ciklopentadiēna un cikloheptatriēna cikls — azulēns.



Azulēna molekulā delokalizēti 10 π elektroni. Pārejot elektronam no septiņlocekļu cikla uz pieclocēķu ciklu, veidojas bipolāra struktūra ar 6 elektroniem katrā ciklā; divi elektroni kopīgi abiem cikliem.

C—C saišu garumi azulēna molekulā tuvi saišu garumiem benzola ciklā (sk. 2.24. att.). Kopīgā C—C saite starp ciklopentadiēna un cikloheptatriēna cikliem ir ievērojami garāka par pārējām saitēm, kas liecina, ka tā ir vienkāršā saite.

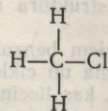
3. HALOGĒNOĢĻŪDENĀŽI

Halogēnogļūdenāži ir ogļūdenāžu atvasinājumi, kuru molekulās viens vai vairāki ūdenāža atomi aizvietoti ar halogēna atomiem.

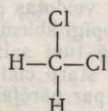
Halogēnogļūdenāžu iedalījums

Nosaukums	Struktūras īpatnības
Halogēnalkāni	R—X
Halogēnalkēni	R—CH=CH—X R—CH=CH—(CH ₂) _n —X
Halogēnalkīni	R—C≡C—X R—C≡C—(CH ₂) _n —X
Halogēnarēni (ar halogēna atomu gre- dzenā vai sānvirknē)	Ar—X Ar—CH ₂ —X

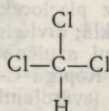
Atkarībā no halogēna atomu skaita molekulā izšķir mono-, di-, tri- un polihalogēnatvasinājumus.



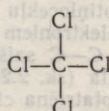
*monohalogēn-
atvasinājums*
metilhlorīds



*dihalogēn-
atvasinājums*
dihlormetāns
(metilēnhlorīds)



*trihalogēn-
atvasinājums*
trihlormetāns
(hloroforms)



*tetralogēn-
atvasinājums*
tetrahlormetāns
(tetrahloroglekklis)

3.1. NOMENKLATŪRA UN IZOMĒRIJA

Halogēnogļūdeņraža nosaukuma pamatā ir attiecīgais ogļūdeņradis. Halogēna atoma atrašanās vietu molekulā norāda ar skaitli pirms halogēna nosaukuma. Halogēnalkānos oglekļa atomus numurē no tā virknes gala, kam tuvāk halogēna atoms (sk. 3.1. tab.).

Halogēnalkēna vai alkīna virknes oglekļa atomu numerāciju sāk no tā virknes gala, kam tuvāk ir nepiesātinātā saite. Vispirms raksta halogēna, bet pēc tam alkilgrupas nosaukumu (sk. 3.2. tab.).

3.1. tabula

Halogēnalkānu nomenklatūra


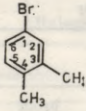
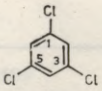
Savienojuma formula un nosaukums	Aizvietotāju atrašanās vieta	Vienādo aizvietotāju skaits	Aizvietotāju nosaukums	Ogļūdeņraža nosaukums (ar izskaņu -āns)
▶	1-		hlor	propāns
	$\overset{3}{\text{CH}_3}-\overset{2}{\text{CH}_2}-\overset{1}{\text{CH}_2}-\text{Cl}$			1-hlorpropāns
▶	2- 4,4-	— di	brom metil	pentāns
	$\begin{array}{ccccccc} & & & \text{CH}_3 & & & \\ & & & & & & \\ \overset{1}{\text{CH}_3}-\overset{2}{\text{CH}}-\overset{3}{\text{CH}_2}-\overset{4}{\text{C}}-\overset{5}{\text{CH}_3} & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & \text{CH}_3 & & & \end{array}$			2-brom-4,4-dimetilpentāns

3.2. tabula

Halogēnalkēnu un halogēnalkīnu nomenklatūra

Savienojuma formula un nosaukums	Aizvietotāju atrašanās vieta	Vienādo aizvietotāju skaits	Aizvietotāju nosaukums	Divkāršās vai trīskāršās saites vieta	Ogļūdeņraža nosaukums (ar izskaņu -ēns vai -īns)
▶	1,3-	di	hlor	2-	butēns
	$\text{Cl}-\overset{1}{\text{CH}_2}-\overset{2}{\text{CH}}=\overset{3}{\text{C}}-\overset{4}{\text{CH}_3}$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{Cl}$			1,3-dihlorbutēns-2	
▶	4,4- 3-	di —	brom metil	1-	pentīns
	$\begin{array}{ccccccc} & & & \text{Br} & & & \\ & & & & & & \\ \overset{5}{\text{CH}_3}-\overset{4}{\text{C}}-\overset{3}{\text{CH}}-\overset{2}{\text{C}}=\overset{1}{\text{CH}} & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & \text{Br} & & & \end{array}$			4,4-dibrom-3-metilpentīns-1	

Halogēnārēnu nomenklatūra

Savienojuma formula un nosaukums	Aizvietotāju atrašanās vieta	Vienādo aizvietotāju skaits	Aizvietotāju nosaukums	Cikla nosaukums
▶			fluor	benzols
			fluorbenzols	
▶	1- 3,4-	— di	brom metil	benzols
				1-brom-3,4-dimetilbenzols
▶	1,3,5-	tri	hlor	benzols
				1,3,5-trihlorbenzols

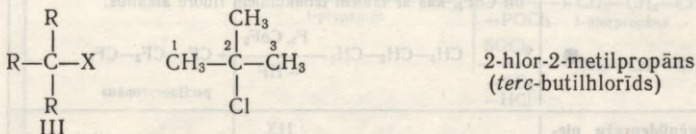
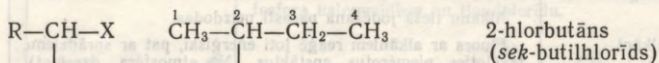
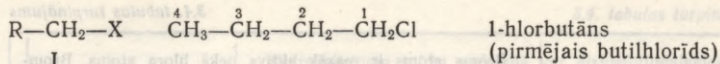
Halogēnārēnu nomenklatūras pamatā ir jau zināmie aromātisko oglekļa-ūdeņražu nosaukumu atvasināšanas principi (sk. 2.6.1.). Lai nosauktu halogēnārēnus ar diviem vai vairākiem aizvietotājiem, gredzena oglekļa atomus apzīmē ar cipariem (sk. 3.3. tab.).

Halogēnalkānu izomērija atkarīga no oglekļa atomu sakārtojuma molekulā un halogēna atoma atrašanās vietas. Halogēnalkēnu un halogēnalkīnu izomērija atkarīga kā no oglekļa atomu sakārtojuma, tā arī no halogēna atoma un divkāršās vai triskāršās saites atrašanās vietas molekulā. Dihalogēnalkēniem iespējama arī telpiskā (ģeometriskā) izomērija.

R-X

3.2. MONOHALOGĒNALKĀNI

Halogēnalkānos halogēna atoms var būt pievienots pirmējam, otrējam vai trešējam oglekļa atomam, tāpēc izšķir pirmējos (I), otrējos (II) un trešējos (III) halogēnalkānus.



3.

3.2.1. IEGŪŠANAS METODES

Halogēnalkānus iegūst, tieši halogenējot alkānus, pievienojot halogēnūdeņražus nepiesātinātajiem ogļūdeņražiem vai aizvietojojot spirtu hidroksilgrupas ar halogēniem.

3.4. tabula

Halogēnalkānu iegūšanas metodes

Tiešā halogenēšana	$\text{R}-\text{H} \xrightarrow[\text{-HX}]{\text{X}_2/h\nu} \text{R}-\text{X}$
Hloralkāni	<p>Pēc šīs metodes alkānu halogenēšana notiek ultravioleto staru ietekmē pēc brīvo radikāļu mehānisma, t. i., reakciju iniciē brīvie halogēna atomi (reakcijas mehānismu sk. 2.1.4.). Hlorējot alkānus, reakcija notiek pakāpeniski, rodas dažādu monohloralkānu un polihloralkānu maisījums.</p> $\text{CH}_4 \xrightarrow[\text{-HCl}]{\text{Cl}_2/h\nu} \underset{\text{metil-hlorīds}}{\text{CH}_3\text{Cl}} \xrightarrow[\text{-HCl}]{\text{Cl}_2/h\nu} \text{CH}_2\text{Cl}_2 \longrightarrow$ $\xrightarrow[\text{-HCl}]{\text{Cl}_2/h\nu} \underset{\text{hloro-forms}}{\text{CHCl}_3} \xrightarrow[\text{-HCl}]{\text{Cl}_2/h\nu} \underset{\text{tetrahlor-ogleklis}}{\text{CCl}_4}$
	<p>Alkānu tiešā halogenēšana visaktīvāk noris ar hloru. Metāna hlorēšanu veic alkāna pārākumā. Hlorējot metānu ar ekvimolāru hlorā daudzumu, var notikt eksplozija.</p>

<p>Bromalkāni</p> <p>Polifluoralkāni</p>	<p>Broma atoms ir mazāk aktīvs nekā hlora atoms. Bromalkānu tiešo bromēšanu izmanto reti.</p> <p>Alkānu tiešā jodēšana parasti neizdodas.</p> <p>Fluors ar alkāniem reaģē ļoti enerģiski, pat ar sprādzienu. Izvēloties piemērotus apstākļus (N₂ atmosfēra, dzesējot), var iegūt polifluoralkānus.</p> <p>Metālu fluorīdi (AgF, CoF₂) fluora iedarbībā veido AgF₂ un CoF₃, kas ar labiem iznākumiem fluorē alkānus:</p> $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3 \xrightarrow[\text{-HF}]{\text{F}_2, \text{CoF}_2} \text{CF}_3\text{-CF}_2\text{-CF}_3$ <p style="text-align: right;">perfluorpropāns</p>
<p>Halogēnūdeņražu pievienošanas reakcijas alkēniem un alkīniem (sk. 2.2.4. un 2.4.4.)</p>	$\text{R-CH=CH}_2 \xrightarrow{\text{HX}} \text{R-CH(X)-CH}_3$ $\text{R-C}\equiv\text{CH} \xrightarrow{2\text{HX}} \text{R-C(X)}_2\text{-CH}_3$ <p>Metode izmantojama hloralkānu, bromalkānu un jodalkānu iegūšanai.</p> $\text{CH}_3\text{-CH=CH}_2 \xrightarrow{\text{HI}} \text{CH}_3\text{-CH(I)-CH}_3$ <p>propēns 2-jodpropāns</p> $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{CH} \xrightarrow{\text{HCl}} \text{CH}_3\text{-C(Cl)=CH}_2$ <p>propīns 2-hlorpropēns</p> $\text{CH}_3\text{-C(Cl)=CH}_2 \xrightarrow{+\text{HCl}} \text{CH}_3\text{-C(Cl)}_2\text{-CH}_3$ <p style="text-align: right;">2,2-dihlorpropāns</p>
<p>No spirtiem</p>	$\text{R-OH} \xrightarrow{\begin{matrix} \text{HX} \\ \text{PX}_3 \\ \text{PX}_5 \\ \text{SOX}_2 \end{matrix}} \text{R-X}$

	<p>Hidroksilgrupu spirtu molekulā var aizvietot ar halogēna atomu, iedarbojoties uz spirtiem ar halogēnuūdeņražiem, fosfora halogēniem un tionilhlorīdu.</p>
	$\begin{array}{l} \text{HBr} \\ \text{—H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{Br} \\ \text{1-brompropāns} \\ \text{PCl}_5 \\ \text{—POCl}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{Cl} \\ \text{1-hlorpropāns} \\ \text{SOCl}_2 \\ \rightarrow \text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{Cl} \\ \text{—SO}_2 \\ \text{—HCl} \end{array}$
Reakcijas spēja	<p>Vislabāk ar halogēnu saturošiem reaģentiem reaģē hidroksilgrupa, kura atrodas pie trešējā oglekļa atoma, grūtāk — pie otrējā oglekļa atoma, bet vislēnāk reakcija notiek pie pirmējā oglekļa atoma.</p> $\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R—C—OH} > \text{R—CH—OH} > \text{R—CH}_2\text{OH} \\ \qquad \qquad \\ \text{R} \qquad \qquad \text{R} \end{array}$

3.2.2. FIZIKĀLĀS IPASĪBAS

Halogēnalkāni ir bezkrāsas gāzes vai šķidrums ar salkanu smaržu. Odenī nešķīst. Labi šķīst organiskos šķīdinātājos (spirts, ēteris). Viršanas temperatūra pieaug, palielinoties halogēna atommasai, kā arī halogēna un oglekļa atomu skaitam (sk. 3.5. tab.).

3.5. tabula

Halogēnalkānu fizikālās konstantes

Formula	Nosaukums	Kuš. temp., °C	Virš. temp., °C	Blīvums d_4^{20}
CH ₃ Cl	Metilhlorīds	—97,7	—24,2	0,952 (0 °C)
CH ₃ CH ₂ Cl	Etilhlorīds	—138,7	12,2	0,921 (0 °C)
CH ₃ CH ₂ CH ₂ Cl	1-hlorpropāns	—122,8	47,2	0,892
CH ₃ Br	Metilbromīds	—93,6	3,6	1,732 (0 °C)
CH ₃ CH ₂ Br	Etilbromīds	—119,0	38,2	1,461
CH ₃ CH ₂ CH ₂ Br	1-brompropāns	—110,0	70,9	1,351
CH ₃ I	Metiljodīds	—66,1	42,5	2,279
CH ₃ CH ₂ I	Etiljodīds	—108,5	72,2	1,933
CH ₃ CH ₂ CH ₂ I	1-jodpropāns	—101,4	102,4	1,747

Halogēnalkānu saišu garumi, enerģija un halogēna atoma elektronegativitāte

Saite C—X	C—F	C—Cl	C—Br	C—I
Saites garums, nm (halogēna atoma kovalentais rādiuss, nm)	0,142 (0,060)	0,176 (0,099)	0,191 (0,114)	0,212 (0,136)
Saites enerģija, kJ/mol	443	328	277	240
Halogēna atoma elektronegativitāte	4,0	3,0	2,8	2,5
Polarizējamība $\alpha \cdot 10^{-24}$, cm ³	1,7	6,5	9,6	14,6
Polaritāte, D	2,3	2,3	2,2	2,0
Reakcijas spēja	Pieaug \rightarrow			

Saites C—X garums atkarīgs no halogēna atoma kovalentā rādiusa un pieaug virzienā no C—F uz C—I. Saites enerģija un halogēna atoma elektronegativitāte samazinās virzienā no fluora atoma uz joda atomu. No dažādiem halogēnalkāniem lielākā reakcijas spēja ir jodalkāniem (vismazākā saites enerģija!) (sk. 3.6. tab.).

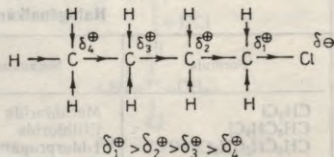
Halogēnalkānos saite ogleklis—halogēns ir izteikti **polāra**: halogēna atomam ir lielāka elektronegativitāte nekā oglekļa atomam. Elektronu blīvums tādējādi nobīdīts halogēna atoma virzienā; uz oglekļa atoma elektronu blīvums ir samazināts (sk. 1.1.1.). Pieaugot halogēna atoma kovalentajam rādiusam (pārejot no fluora atoma uz joda atomu), pieaug halogēnoglūdeņražu polarizējamība, t. i., saites C—X spēja palielināt polaritāti reaģenta iedarbībā.

Elektronegativais halogēna atoms izraisa halogēnoglūdeņražu molekulā negatīvu indukcijas efektu ($-I$). Elektronu nobīde izplatās pa visām molekulās C—C un C—H saitēm.

3.7. tabula

Saites C—X infrasarkanā absorbcijas spektru raksturīgās valences svārstības

Saite	Vilņu skaits $1/\lambda$, cm ⁻¹ (spektru intensitāte)
C—F	1000—1400 (loti liela)
C—Cl	600—800 (liela)
C—Br	500—600 (liela)
C—I	500 (liela)

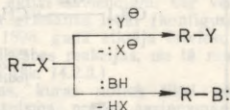


3.2.3. ĶĪMISKĀS ĪPAŠĪBAS

Halogēnoglūdeņražiem raksturīga liela ķīmiskā aktivitāte. Halogēna atoms viegli aizvietojas vai atšķēļas, ja halogēnoglūdeņradis reaģē ar nukleofiliem reaģentiem, metāliem vai ar ūdeņradi.

Halogēnalkānu reakcijas

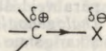
3.

Nukleoofilās aizvietošanas reakcijas (S_N)

X ir Cl, Br, I

:Y[⊖] ir :OH[⊖], :OR[⊖], :CN[⊖], R'COO[⊖] (anjoni):BH ir H₂O, NH₃, :NH₂R, :NHR₂ (neitrālas molekulas)

Polarizētai saitei C—X ir divi reakcijas centri — nukleoofilais un elektrofilais. Oglekļa atoms ar samazinātu elektronu blīvumu veido elektrofilo centru, kas viegli stājas aizvietošanas reakcijās ar nukleofilu reaģentiem — anjoniem vai neitrālām molekulām, kas satur atomus ar nedalītu elektronu pāri.

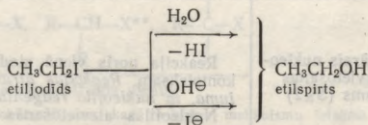
elektrofilais
reakcijas
centrsnukleoofilais
reakcijas
centrs

Kovalentā saite C—X šķejas heterolitiski.

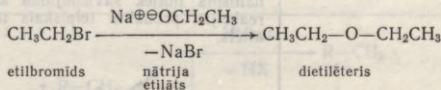
Halogēna atoma aizvietošanas ātrums pieaug, samazinoties saites C—X enerģijai. Pēc aizvietošanas viegluma halogēnogļūdenražos halogēna atomus var sakārtot šādi:



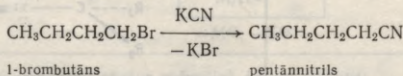
Spirtu iegūšana (hidrolīzes reakcijas)



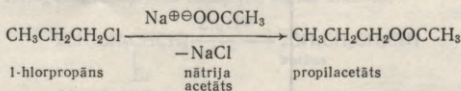
Ēteru iegūšana



Nitrilu iegūšana



Esteru iegūšana



<p>Aminu iegūšana ●</p>	$\text{CH}_3\text{I} \xrightarrow{\text{NH}_3} \text{CH}_3\text{NH}_3^+ \text{I}^- \xrightarrow[\text{-NH}_4\text{I}]{\text{NH}_3} \text{CH}_3\text{NH}_2$ <p style="text-align: center;">metil- amonija jodīds</p> <p style="text-align: center;">metil- amīns</p>
<p>Alkilēšanas reakcija</p>	<p>Visās minētajās nukleofilās aizvietošanas reakcijās notiek alkilgrupas ievadīšana pie kāda cita atoma vai grupas. Šādu reakciju sauc par <i>alkilēšanas reakciju</i>, bet halogēnalkānus par <i>alkilētājiem</i>.</p>
<p>Alkilētāji — halogēnalkāni</p>	<p>Atkarībā no reakcijas apstākļiem (šķīdinātājs, temperatūra, reaģējošās vielas un reagenta daba) notiek gan pirmās, gan otrās kārtas reakcija, t. i., iespējami divi nukleofilās aizvietošanas reakcijas mehānismi.</p>
<p>Monomolekulārais nukleofilās aizvietošanas mehānisms (S_N1)</p>	<p>Reakcija noris divās stadijās, no kurām galvenā ir halogēna atvasinājumu disociācija, t. i., karbkatjona vai jona pāra veidošanās. <i>Reakcijas ātrumu nosaka reaģējošās vielas (halogēnogļūdeņraža) koncentrācija</i>. Reakcijas ātrums nav atkarīgs no nukleofilā reagenta (:Y) koncentrācijas un nukleofilītātes.</p> <div style="text-align: center;"> </div>
<p>Bimolekulārais nukleofilās aizvietošanas mehānisms (S_N2)</p>	<p>Reakcija noris vienā stadijā, veidojoties aktivam pārejas kompleksam. <i>Reakcijas ātrumu nosaka kā halogēnatvasinājuma, tā nukleofilā reagenta koncentrācija un nukleofilītāte</i>. Nukleofilās aizvietošanās reakcijā pēc bimolekulārā mehānisma notiek savienojuma konfigurācijas maiņa. Iegūtā reakcijas produkta telpiskais izomērs ir izejvielas spoguļattēls.</p> <div style="text-align: center;"> </div>

Valdena apgriezenība

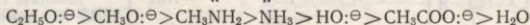
Optiski aktīvi savienojumi var veidot reakcijas produktu ar pretēju griešanas leņķi (konfigurācijas apgriešanās). Šo parādību 1898. gadā atklāja latviešu zinātnieks P. Valdēns, pētot ābolskābes reakcijas, un tā nosaukta par *Valdena apgriezenību* (sk. 14.2.3.).

Reakcijas, kuras notiek tikai pēc S_N1 vai tikai pēc S_N2 mehānisma, praksē sastopamas reti. Parasti S_N reakcijas notiek pēc abiem mehānismiem. Kurš aizvietošanas mehānisms ir pārsvarā, to nosaka savienojuma struktūra, reaģenta daba un reakcijas apstākļi.

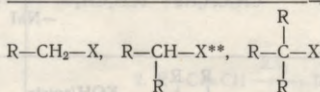
Faktori, kas ietekmē nukleofilās aizvietošanas reakciju mehānismus

S_N1 mehānisms	S_N2 mehānisms
<ol style="list-style-type: none"> 1. Sazaroti halogēnalkāni (otrējie un sevišķi trešējie) 2. Nukleofilo reaģentu nukleofilītāte pazemināta* 3. Protonie šķīdinātāji (ūdens, spirts, karbonskābes, amīni) 4. Elektrofili katalizatori ($AlCl_3$, $ZnCl_2$ u. c.). 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Nesazaroti halogēnalkāni (pirmējie) 2. Nukleofilo reaģentu nukleofilītāte palielināta* 3. Aprotonie šķīdinātāji (ēteris, acetons, dioksāns, dimetilformamīds)

* Nukleofilo reaģentu nukleofilītāšu salīdzinājums:



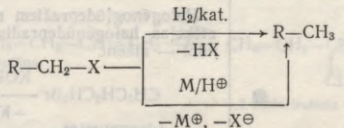
S_N1 reakcijas ātrums pieaug



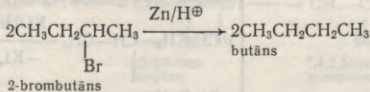
S_N2 reakcijas ātrums pieaug

** Otrējie halogēnalkāni ir robežgadījums, kad reakcijas mehānismu ietekmē šķīdinātāja daba.

Halogēna aizvietošana ar ūdeņradi

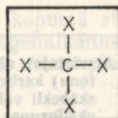


Halogēnogļūdeņražus reducējot, iegūst alkānus:



<p>Halogēna aizvietošana ar metāliem</p>	$\text{R-X} \xrightarrow{\text{Mg/sausis ēteris}} \text{R-MgX}$ <p style="text-align: right;">Grinjāra reagens</p> $\text{R-CH}_2\text{-X} \xrightarrow[2\text{Li}]{-\text{LiX}} \text{R-CH}_2\text{Li}$
<p>Grinjāra reakcija</p> <p>Virca reakcija</p>	<p>Halogēnogļūdenraži reaģē ar metāliem, veidojot metālorganiskos savienojumus, kam liela nozīme citu organisko savienojumu iegūšanā:</p> $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br} \xrightarrow{\text{Mg}} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{MgBr}$ <p style="text-align: center;">etilbromīds etilmagnija bromīds</p> <p>Magnijorganiskos savienojumus pirmais ieguva un izpētīja franču ķīmiķis V. Grinjārs, tāpēc to sauc par <i>Grinjāra reakciju</i>, bet iegūtos savienojumus — par <i>Grinjāra reaģentiem</i>.</p> <p>Halogēnogļūdenražiem reaģējot ar nātriju, notiek dimerizācija, t. i., rodas ogļūdenraži ar divreiz lielāku molekulu (<i>Virca reakcija</i>):</p> $\overset{\delta\oplus}{\text{CH}_3\text{CH}_2}\text{-I} \xrightarrow[2\text{Na}]{-\text{NaI}} \overset{\delta\ominus}{\text{CH}_3\text{CH}_2}\text{Na}$ <p style="text-align: center;">etilnātrijs</p> $\overset{\delta\ominus}{\text{CH}_3\text{CH}_2}\text{Na} + \overset{\delta\oplus}{\text{I}}\overset{\delta\ominus}{\text{CH}_2\text{CH}_3} \xrightarrow{-\text{NaI}} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ <p style="text-align: center;">butāns</p>
<p>Atšķelšanas reakcijas (Ē)</p> <p>Zaiceva likumība</p>	$\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{R} \\ \quad \\ \text{R}-\text{C}-\text{C}-\text{R} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{X} \end{array} \xrightarrow[\text{-KX, -H}_2\text{O}]{\text{KOH/spirts}} \begin{array}{c} \text{R} \quad \text{R} \\ \quad \\ \text{R}-\text{C}=\text{C}-\text{R} \end{array}$ <p>Halogēnogļūdenražiem reaģējot ar sārma šķīdumu spirtā, atšķēlas halogēnūdenradis un rodas nepiesātināti savienojumi — alkeni.</p> $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br} \xrightarrow[\text{-KBr, -H}_2\text{O}]{\text{KOH/spirts, } t^\circ} \text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ <p style="text-align: center;">1-brompropāns propēns</p> <p>Otrējiem halogēnogļūdenražiem ūdenradis atšķēlas no mazāk hidroģenētā oglekļa atoma (<i>Zaiceva likumības</i>):</p> $\text{CH}_3\text{CH}_2-\underset{\text{I}}{\text{CH}}-\text{CH}_3 \xrightarrow[\text{-KI, -H}_2\text{O}]{\text{KOH/spirts, } t^\circ} \text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ <p style="text-align: center;">2-jodbutāns 2-butēns</p>

3.3. DIHALOGĒNALKĀNI UN POLIHALOGĒNALKĀNI



Polihalogēnogļūdeņražu molekulās halogēna atomi var atrasties kā pie viena, tā arī pie dažādiem oglekļa atomiem.

- ▶ CH_2I_2 metilēnjodīds (dijodmetāns)
- CH_3CHCl_2 1,1-dihloretāns
- $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$ 1,2-dihloretāns

3.

3.3.1. IEGŪŠANAS METODES

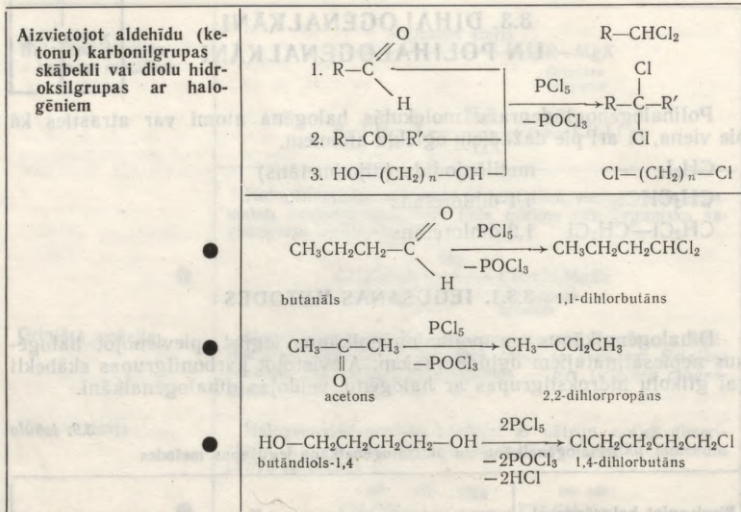
Dihalogēnalkānus un polihalogēnalkānus iegūst, pievienojot halogēnus nepiesātinātajiem ogļūdeņražiem. Aizvietojojot karbonilgrupās skābekli vai glikolu hidroksilgrupas ar halogēnu, veidojas dihalogēnalkāni.

3.9. tabula

Dihalogēnalkānu un polihalogēnalkānu iegūšanas metodes

<p>Pievienojot halogēnus alkēniem un alkīniem (halogēnēšana, sk. 2.2.4. un 2.4.4.)</p>	<p>1. $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2 \xrightarrow{\text{X}_2} \text{R}-\underset{\text{X}}{\text{CH}}-\underset{\text{X}}{\text{CH}_2}$ alkēni</p> <p>2. $\text{R}-\text{C}\equiv\text{CH} \xrightarrow{2\text{X}_2} \text{R}-\underset{\text{X}}{\text{C}}(\text{X})-\underset{\text{X}}{\text{CH}}(\text{X})$ alkīni</p>
●	<p>$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \xrightarrow{\text{Cl}_2} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}_2}$ 1-butēns 1,2-dihlorbutāns</p>
●	<p>$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{CH} \xrightarrow{\text{Br}_2} \text{CH}_3-\underset{\text{Br}}{\text{C}}(\text{Br})-\underset{\text{Br}}{\text{CH}}(\text{Br}) \xrightarrow{\text{Br}_2} \text{CH}_3-\underset{\text{Br}}{\text{C}}(\text{Br})-\underset{\text{Br}}{\text{CH}}(\text{Br})$ propīns 1,2-dibrompropēns 1,1,2,2-tetra-brompropāns</p>





3.3.2. FIZIKĀLĀS UN ĶĪMISKĀS IPAŠĪBAS

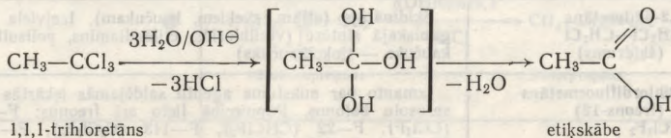
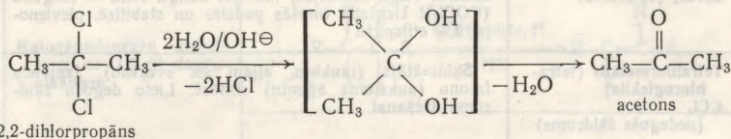
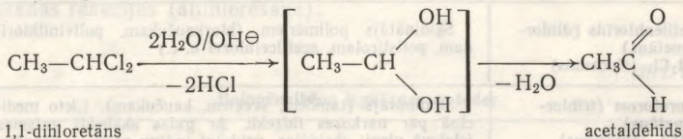
Dihalogēnogļūdenraži un polihalogēnogļūdenraži ir smagi, eļļaini šķidrumi vai kristāliskas vielas. Nešķīst ūdenī, bet labi šķīst organiskajos šķīdinātājos (sk. 3.10. tab.).

3.10. tabula

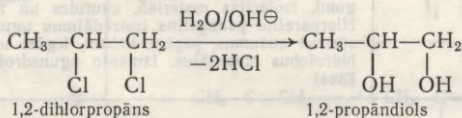
Dihalogēnalkānu un polihalogēnalkānu fizikālās konstantes

Formula	Nosaukums	Kuś. temp., °C	Virś. temp., °C	Blīvums d_4^{20}
CH ₂ Cl ₂	Metilēnchlorīds	-96,7	140,1	1,326
CHCl ₃	Hloroforms	-63,5	63,3	1,488
CHBr ₃	Bromoforms	6,5	149,5	2,890
CHI ₃	Jodoforms	119	210	4,008
CCl ₄	Tetrahlormetāns	-22,8	76,8	1,595
CH ₂ F-CH ₂ F	1,2-difluoretāns	-	10	-
CH ₂ Cl-CH ₂ Cl	1,2-dihloretāns	35,3	83,5	1,257
CH ₂ Br-CH ₂ Br	1,2-dibrometāns	-9,97	131,6	2,170 (25°)
CH ₂ I-CH ₂ I	1,2-dijodetāns	81,5	sad.	2,132 (10°)
CCl ₂ F ₂	Dihlordifluormetāns	-160	-28	1,486 (-30°)

Dihalogēnalkānu un polihalogēnalkānu ķīmiskās īpašības kopumā atbilst halogēnalkānu ķīmiskajām īpašībām. Hidrolizējot dihalogēnalkānus, kam abi halogēna atomi ir pie viena oglekļa atoma (*geminālie dihalogēnalkāni*), iegūst aldehīdus vai ketonus.



Hidrolizējot vicinālos dihalogēnalkānus (halogēna atomi atrodas pie dažādiem oglekļa atomiem), iegūst diolus:



3.4. MONOHALOGĒNALKĀNU, DIHALOGĒNALKĀNU UN POLIHALOGĒNALKĀNU IZMANTOŠANA

Halogēnalkānus izmanto galvenokārt par šķīdinātājiem, plastifikatoriem, aukstuma aģentiem un izejvielām organiskajā sintēzē (sk. 3.11. tab.).

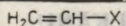
Svarīgākie pārstāvji

3.11. tabula

Nosaukums, formula	Izmantošana
Etilhlorīds (hlorētāns) CH₃CH₂Cl (gāze)	Svarīga izejviela iekšdedzes dzinēju degvielas antide-tonatora — tetraetilsvina ražošanai (lieto etilgrupas ievadīšanai). Izmanto medicīnā par vietējās anestēzijas līdzekli

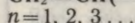
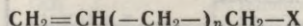
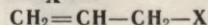
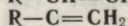
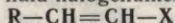


Nosaukums, formula	Izmantošana
Metilēnhlorīds (dihlormetāns) CH_2Cl_2 (šķidrums)	Šķīdinātājs polimēriem (hlorkaučukam, polivinilhlorīdam, polistirolam, acetilcelulozei u. c.)
Hloroforms (trihlormetāns) CHCl_3 (šķidrums)	Šķīdinātājs (taukiem, sveķiem, kaučukam). Lieto medicīnā par narkozes līdzekli. Ar gaisa skābekli gaismas ietekmē viegli oksidējas, veidojot indīgu vielu — fosģēnu (COCl_2)! Uzglabā tumšās pudelēs un stabilizē, pievienojot 1% etilspirtu
Tetrahlormetāns (tetrahlorglekklis) CCl_4 (nedegošs šķidrums)	Šķīdinātājs (taukiem, eļļām un sveķiem). Izejviela freonu (aukstuma aģentu) sintēzē. Lieto degošu šķīdumu dzēšanai
1,2-dihloretāns $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$ (šķidrums)	Šķīdinātājs (eļļām, sveķiem, kaučukam). Izejviela organiskajā sintēzē (vinilhlorīds, etilēndiamīns, polisulfīda kaučuks — tiolkaučuks)
Dihlordifluormetāns (freons-12) CCl_2F_2 (gāze)	Izmanto par aukstuma aģentu saldējamās iekārtās un aerosolu balonos. Rūpniecībā lieto arī freonus: F-11 (CCl_3F), F-22 (CHClF_2), F-113 ($\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$), F-114 ($\text{C}_2\text{Cl}_2\text{F}_4$), F-115 (C_2CF_5)
Hlorparafīni	Plastiifikatori polivinilhlorīda izstrādājumos (grīdas segumi, izolācijas materiāli, caurules un maksliģā āda). Hlorparafīni paaugstina izstrādājumu ugunsdrošību. Piešūcinot audumus, papīru, koksnī, iegūst ugunsdrošus un hidrofobus materiālus. Izmanto ugunsdrošu krāsu ražošanai



3.5. HALOĢĒNALKĒNI

Atkarībā no halogēna atoma un dubultsaites atrašanās vietas molekulā halogēnalkēnus iedala vairākās grupās.



Halogēnalkēnu nomenklatūras pamatā ir jau zināmie principi (sk. 3.2. tab.).

Halogēna atoms atrodas pie oglekļa atoma, kas saistīts ar dubultsaiti.

Halogēna atoms atrodas pie oglekļa atoma, kas atrodas blakus dubultsaietei.

Starp halogēna atomu un dubultsaiti ir divas vai vairākas vienkāršās saites.

3.5.1. IEGŪŠANAS METODES

Halogēnalkēnus iegūst no 1,2-dihalogēnalkāniem vai alkīniem, atbilstoši atšķelot vai pievienojot halogēnūdeņradi. Izmanto arī speciālas hlorēšanas reakcijas (alilhlorēšana).

3.12. tabula

Halogēnalkēnu iegūšanas metodes

<p>Halogēnūdeņražu atšķelšana no 1,2-dihalogēnalkāniem</p>	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{R}-\text{C}-\text{C}-\text{R} \\ \quad \\ \text{X} \quad \text{X} \end{array} \xrightarrow[\text{-HX}]{\text{KOH/spirts, } t^{\circ}} \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{R}-\text{C}=\text{C}-\text{R} \\ \\ \text{X} \end{array}$
<p>●</p>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array} \xrightarrow[\text{-HCl}]{\text{KOH/spirts, } t^{\circ}} \begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$ <p>1,2-dihlorpropāns 1-hlorpropēns</p>
<p>Halogēnūdeņražu pievienošana alkīniem</p>	$\text{R}-\text{C}=\text{C}-\text{R} \xrightarrow{\text{HX}} \begin{array}{c} \text{R}-\text{C}=\text{C}-\text{R} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{X} \end{array}$
<p>●</p>	$\text{CH}_3-\text{C}=\text{CH} \xrightarrow{\text{HCl}} \begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$ <p>propēns 2-hlorpropēns</p> <p>Halogēnūdeņražu pievienošanās triskāršajai saitei sekmē metālu joni (Cu^+, Hg^{2+}).</p>
<p>Alkēnu halogēnēšana ●</p>	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3 \xrightarrow[\text{-HCl}]{\text{Cl}_2/\approx 500^{\circ}\text{C}} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$ <p>propēns alilhlorīds</p>

3.5.2. FIZIKĀLĀS UN ĶĪMISKĀS ĪPAŠĪBAS

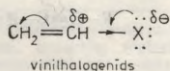
Halogēnalkēni ir bezkrāsas gāzes vai šķidrumi ar īpatnēju smaržu, ūdeni praktiski nešķīst.

Halogēnalkēnu fizikālās konstantes

Formula	Nosaukums	Kuš. temp., °C	Virš. temp., °C	Bļivums d_4^{20}
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$	Vinilhlorīds	-153,8	-13,8	0,9730
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Br}$	Vinilbromīds	-137,8	-15,8	1,5286 (11 °C)
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{I}$	Viniljodīds	—	56	2,080 (0 °C)
$\text{CCl}_2=\text{CH}-\text{Cl}$	Trihloretilēns	-86,4	87,2	1,4650
$\text{CF}_2=\text{CF}_2$	Tetrafluoretilēns	-142,5	-78,4	—
$\text{CH}_2=\underset{\text{Cl}}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2$	Hloroprēns	—	59,4	0,9585

Halogēnalkēnos $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{X}$ halogēna atoms ir mazaktīvs un tie ar nukleofiliem reaģentiem nereaģē. Piemēram, halogēna atomu tajos nevar aizstāt ar hidroksilgrupu, tie nereaģē ar amīniem, nātrija cianīdu.

Halogēna atoma mazo aktivitāti izskaidro ar to, ka vienlaikus izpaužas halogēna atoma indukcijas efekts ($-I$) un donora konjugācijas efekts ($+C$), kas rada elektronu bļivuma īpašu sadalījumu saitē $\text{C}-\text{X}$:



Halogēnalkēnos (II) (sk. 3.14. tab.) saites $\text{C}-\text{X}$ polaritāte (dipolmoments) salīdzinājumā ar halogēnalkāniem (I) ir samazināta, jo elektro-negativitāte tam oglekļu atomam, kas atrodas sp^2 hibridizācijas stāvoklī, ir lielāka nekā oglekļa atomam, kas ir sp^3 hibridizācijas stāvoklī; līdz ar to $-I$ efekts $\text{C}(sp^2)$ ir mazāks. $+C$ efekta dēļ saite $\text{C}-\text{X}$ iegūst daļēju dubultsaites raksturu, tā ir īsāka nekā halogēnalkēnos. Tādējādi halogēna atoma reakcijas spēja ir pazemināta.

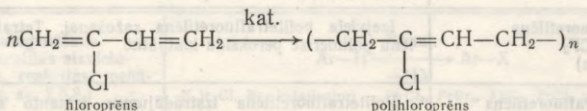
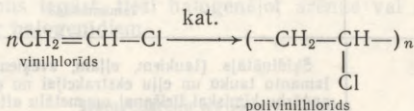
Halogēnalkēniem (II), arī vinilhlorīdam un hloroprēnam (2-hlorbutadiēns-1,3), piemīt liela polimerizēšanās spēja. Vinilhlorīds polimerizējo-

3.14. tabula

Halogēnogļūdeņražu saišu garumi un dipolmoments

Halogēnogļūdeņradis	Saites garums, nm		Dipolmoments, D	
	C-Cl	C-Br	R-Cl	R-Br
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{X}$ (I)	0,176	0,191	2,05	2,02
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{X}$ (II)	0,172	0,186	1,44	1,41

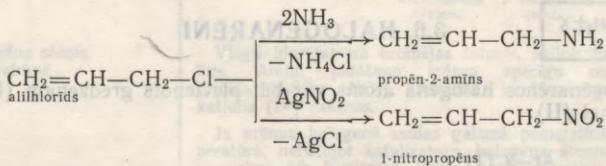
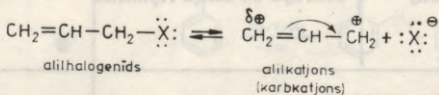
ties veido polivinilhlorīdu, bet hloroprēns — polihloroprēnu (hloroprēnkaučuku):



3.

Halogēnalkēnu polimerizācijas reakcijām ir liela nozīme polimēru materiālu un sintētiskā kaučuka ražošanā.

Halogēnalkēnos $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{X}$ halogēna atoms viegli aizvietojams ar citiem atomiem vai grupām. Halogēna atoma reakcijas spēju izskaidro ar stabila karbkatjona rašanos, heterolītiski šķeloties saitei C—X.



3.5.3. HALOĢĒNALKĒNU IZMANTOŠANA

Halogēnalkēnus plaši izmanto par izejvielām plastmasu, elastomēru un ķīmisko šķiedrvielu ražošanai (sk. 3.15. tab.).

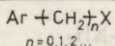
3.15. tabula

Svarīgākie halogēnalkēnu pārstāvji

Nosaukums, formula	Izmantošana
Vinilhlorīds $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$ (gāze)	Svarīga izejviela polivinilhlorīda iegūšanai, ko plaši lieto tehnikā par izolācijas materiālu, un sintētiskās šķiedras iegūšanai (sk. 16. nod.). Polivinilhlorīdu papildus hlorejot, iegūst perhlorvinilhlorīdu — hlorīnu, ko lieto teiķu, medicīniskās veļas ražošanai un tehniskām vajadzībām



Nosaukums Formula	Izmantošana
Trihloretilēns $\text{CCl}_2 = \text{CH} - \text{Cl}$ (šķidrums)	Šķīdinātājs (taukiem, eļļām, sveķiem un kaučukam). Izmanto tauku un eļļu ekstrakcijai no dabas produktiem, apģērbu ķīmiskai tīrīšanai un metālu attaukošanai
Tetrafluoretilēns $\text{CF}_2 = \text{CF}_2$ (gāze)	Izejviela politetrafluoretilēna ražošanai. Tetrafluoretilēnu polimerizē peroksīdu klātbūtnē
Politetrafluoretilēns (floroplasts-4, teflons) $(-\text{CF}_2 - \text{CF}_2 -)_n$ (cieta viela; relatīvā molekūlmasa $5 \cdot 10^5 - 2 \cdot 10^6$)	Politetrafluoretilēna izstrādājumus izmanto aviācijā, elektrotehniskajā, radiotehniskajā un ķīmiskajā rūpniecībā. Tam raksturīga ļoti liela ķīmiskā un termiskā izturība. Stipras skābes, sārmi un oksidētāji uz to neiedarbojas. Politetrafluoretilēna izstrādājumus var izmantot temperatūras intervālā no -70°C līdz $+260^\circ\text{C}$.
Hloroprēns $\text{CH}_2 = \underset{\text{Cl}}{\text{C}} - \text{CH} = \text{CH}_2$ (šķidrums)	Izejviela hloroprēnkaučuka ražošanai, ko plaši izmanto autoriepu un kabeļu rūpniecībā



3.6. HALOGĒNARĒNI

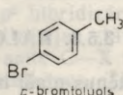
Halogēnārēnos halogēna atoms var būt pievienots gredzenam (I) vai sānvirknei (II).



brombenzols



o-bromtoluols



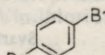
p-bromtoluols



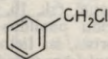
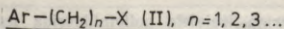
o-dibrombenzols



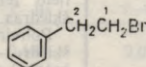
m-dibrombenzols



p-dibrombenzols



benzilhlorīds



1-brom-2-feniletāns

3.6.1. IEGUŠANAS METODES

Halogēnārēnus iegūst, tieši halogēnējot arēnus vai arī diazonija sāļiem reaģējot ar halogēniem.

3.16. tabula

Halogēnārēnu iegūšanas metodes

<p>Tiesā halogēnēšana (elektrofilās aizvietošanas reakcijas mehānisms, sk. 2.6.3.)</p>	$\text{Ar-H} \xrightarrow[\text{-HX}]{\text{X}_2/\text{kat.}} \text{Ar-X}$ <p>X ir Cl, Br; katalizatori — FeCl₃, FeBr₃, AlCl₃, ZnCl₂ u. c.</p>
<p>Halogēna atoms gredzenā</p>	<p>chlorobenzols o-dihlorbenzols (30%) p-dihlorbenzols (70%)</p>
<p>Halogēna atoms sānvirknē</p>	<p>Viegli hlорējas un bromējas toluols, ksiloli un naftalīns. Arēnu jodēšanu izdara spēcīgu oksidētāju (HNO₃+H₂SO₄, HIO₃) klātbūtnē, jo tie veicina joda katjona (I[⊕]) rašanos.</p> <p>Ja arēnus halogēnē saules gaismā paaugstinātā temperatūrā, nelietojot katalizatoru, halogēna atomu ievada sānvirknē (F. Beilsteins, 1868). Reakcija notiek pēc radikāļu mehānisma.</p>
<p></p>	<p>toluols benzilhlорīds benzilidēnlорīds benzotrihlорīds</p>
<p>Sadalot arēndiazonija sāļus (Zandmeijera reakcija)</p>	$\text{Ar-N} \equiv \text{N}^{\oplus} \text{X}^{\ominus} \xrightarrow[\text{-N}_2]{\text{CuX}} \text{Ar-X}$ <p>benzoldiazonija hlорīds hlорbenzols</p>







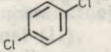
3.

3.6.2. FIZIKĀLĀS IPASĪBAS

Halogēnarēni ir šķidrums vai cietas vielas ar īpatnēju smaržu, ūdenī praktiski nešķīst, šķīst lielākajā daļā organisko šķīdinātāju. Halogēnarēniem ar halogēnu sānvirknē ir asa, gļotādas kairinoša smaka (lakrimatori) (sk. 3.17. tab.).

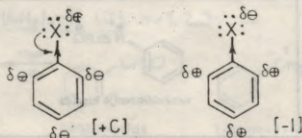
3.17. tabula

Halogēnarēnu fizikālās konstantes

Formula	Nosaukums	Kuš. temp., °C	Virš. temp., °C	Blīvums d_4^{20}
	Hlorbenzols	-45,6	131,7	1,106
	Brombenzols	-30,6	156,0	1,495
	Jodbenzols	-31,3	188,4	1,832
	Benzilhlorīds	-48,0	179,3	1,103
	<i>o</i> -hlorotoluols	-34,0	159,0	1,082
	<i>o</i> -dihlorbenzols	-17,5	182,0	1,305
	<i>p</i> -dihlorbenzols	53,0	173,4	1,458

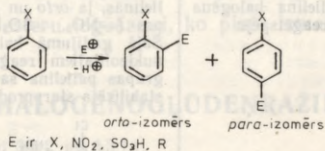
3.6.3. ĶĪMISKĀS IPASĪBAS

Halogēnarēniem raksturīgas saites C—X reakcijas un benzola gredziena reakcijas. Halogēna atoma indukcijas efekts ($-I$) un donora konjugācijas efekts ($+C$) samazina halogēnarēnu aktivitāti (sk. halogēnalkēni, 3.5.2. nod.). Halogēna atoma nedalītā elektronu pāra mijiedarbība ar gredziena π elektroniem (donora konjugācijas efekts) rada palielinātu elektronu blīvumu *orto* un *para* stāvokļos. Halogēna atoma indukcijas efekts ($-I$) samazina benzola gredziena kopējo elektronu blīvumu un pasivē ciklu. $-I$ un $+C$ efektu sadarbības rezultātā pastiprinās saite C—X. Elektrofīlās aizvietošanas reakcijas notiek *orto* un *para* vietās (sk. 3.18. tab.).



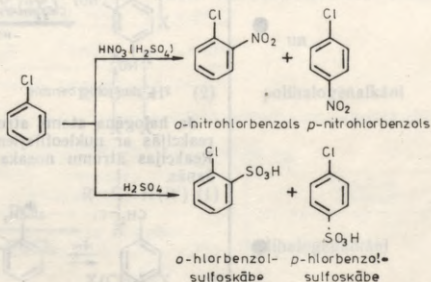
Halogēnārēnu reakcijas

Reakcijas benzola gredzenā (aizvietošanas reakcijas ar elektrofilajiem reagentiem)

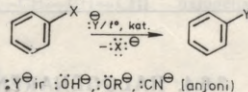


Halogēnārēnu reakcijas ar elektrofilajiem reagentiem norit lēnāk nekā benzola homolīgiem: halogēna atoma indukcijas efekts (−I) samazina aromātiskā gredzena aktivitāti. Aizvietotāji stājas *orto* un *para* vietās.

Orto un *para* orientācija benzola gredzenā

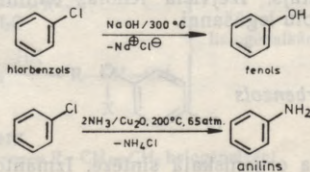


Halogēna atoma aizvietošanas reakcijas (aizvietošanas reakcijas ar nukleofilajiem reagentiem)



Halogēnārēni ar nukleofilajiem reagentiem reaģē tikai augstā temperatūrā (>200°C), paaugstinātā spiedienā vai katalizatora klātbūtnē (varš vai vienvērtīgā vara sāļi).

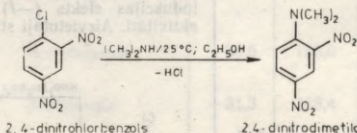
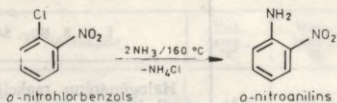
Benzola gredzens šajos apstākļos ir stabils



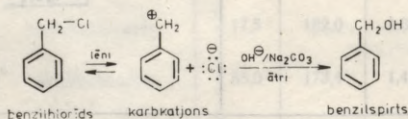
Elektronakceptoras grupas palielina halogēna atoma reaģētspēju



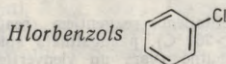
Halogēnārēnu molekulā halogēna atoma kustīgums palielinās, ja *orto* un *para* vietās ir elektronakceptoras grupas ($-\text{NO}_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{CN}$, $-\text{CHO}$, $-\text{COR}$). Šajā gadījumā halogēna atoms vieglāk aizvietojas ar nukleofilajiem reaģentiem tāpēc, ka elektronakceptoras grupas palielina savienojuma elektrontieksmi un veicina stabilizēta starpprodukta rašanos.



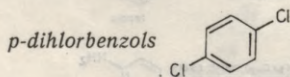
Ja halogēna atoms atrodas sānvirknē, tas ir aktīvs un reakcijās ar nukleofilajiem reaģentiem viegli aizvietojas. Reakcijas ātrumu nosaka stabilizēta karbkatjona veidošanās.



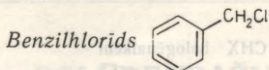
3.6.4. HALOĢĒNĀRĒNU IZMANTOŠANA



Šķīdinātājs. Izejviela fenola, anilīna, azokrāsvielu, insekticīdu un dihlorbenzolu iegūšanai.



Izejviela organiskajā sintēzē. Izmanto par insekticīdu cīņai ar lauksaimniecības kaitēkļiem.

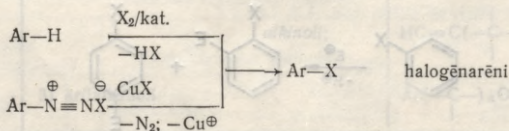
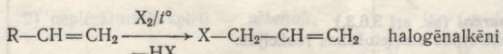
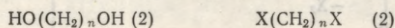
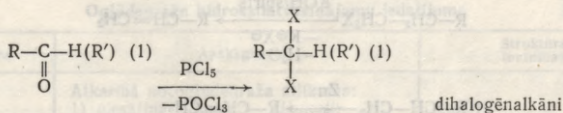
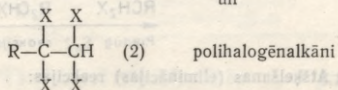
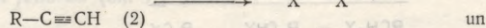
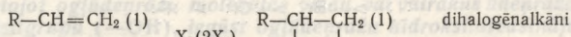
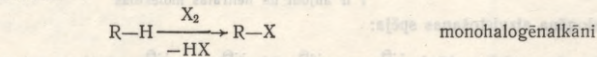


Izejviela benzilspirta un tā esteru iegūšanai, ko plaši izmanto parfimērijas rūpniecībā.

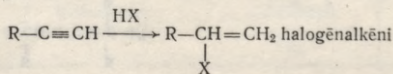
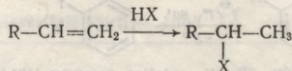
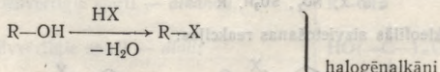
3.7. PĀRSKATS PAR HALOGĒNOGLŪDĒNRAŽIEM

Iegūšanas metodes (sk. arī 3.2.1. un 3.3.1.).

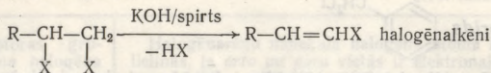
Halogēnēšana:



Halogēnūdeņražu pievienošana:



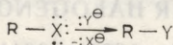
Halogēnūdeņražu atšķelšana:



Halogēnogļūdeņražu reakcijas

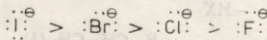
Halogēnalkāni (sk. arī 3.2.3.)

1. Nukleofilās aizvietošanas reakcijas:

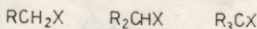


Y ir anjoni un neitrālas molekulas

Halogēna aizvietošanas spēja:

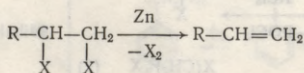
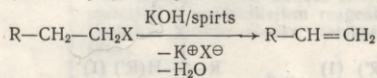


Priekš S_N1 reakcijas ātrums



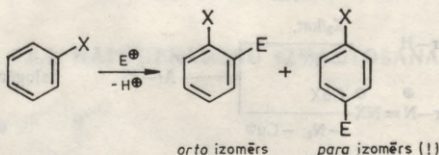
Priekš S_N2 reakcijas ātrums

2. Atšķelšanas (eliminācijas) reakcijas:



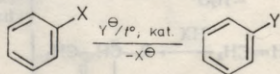
Halogēnarēni (sk. arī 3.6.3.)

1. Elektrofīlās aizvietošanas reakcijas:



E ir X, NO₂, SO₃H, R

2. Nukleofilās aizvietošanas reakcijas:



Y ir OH, OR, CN, neitrālas molekulas (NH₃)

4. OĢĻŪDEŅRAŽU HIDROKSILATVASINĀJUMI



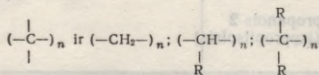
Aizvietojoj oġĻŪdeŅraŅu molekulās vienu vai vairākus ūdeņraža atomus ar hidroksilgrupu ($-\text{OH}$), iegūst oġĻŪdeņražu hidroksilatvasinājumus — spirtus un fenolus (sk. 4.1. tab.).

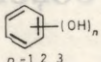

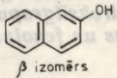
4.

4.1. tabula

OġĻŪdeņražu hidroksilatvasinājumu iedalījums

Nosaukums	Apakšgrupas	Struktūras Ipatnības*
Spirti	Atkarībā no oġĻŪdeņraža atlikuma: 1) piesātinātie spirti — <i>alkanoli</i> ;	$\text{R}-\text{OH}$
	2) nepiesātinātie spirti — <i>alkenoli</i> , <i>alkinoli</i> ;	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}=\text{C}(-\text{C}-)_n\text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$ $\text{HC}\equiv\text{C}(-\text{C}-)_n\text{OH}$
	3) arilalkanoli	$\text{Ar}(-\text{C}-)_n\text{OH}$
	Atkarībā no hidroksilgrupu skaita: 1) vienvērtīgie spirti — <i>alkanoli</i> ,	$\text{R}-\text{OH}$
	2) divvērtīgie spirti — <i>dioli</i> ;	$\text{HO}(-\text{C}-)_n\text{OH}$
	3) trīsvērtīgie spirti — <i>trioli</i>	$\text{C}_n\text{H}_{2n-1}(\text{OH})_3$



Nosaukums	Apakšgrupas	Struktūras ipatnības*
Hidroksiarēni Fenoli	Vienvērtīgie fenoli — <i>arenoli</i> ($n=1$) Divvērtīgie fenoli — <i>arēndioli</i> ($n=2$) Trisvērtīgie fenoli — <i>arēntrioli</i> ($n=3$)	 $n = 1, 2, 3$
Naftoli		 α izomērs  β izomērs

R-OH

4.1. ALKANOLI (PIESĀTINĀTIE VIENVĒRTĪGIE SPIRTI)

Alkanolu molekulā viens no ūdeņraža atomiem ogļūdeņražu virknē aizvietots ar hidroksilgrupu.

4.1.1. NOMENKLĀTŪRA UN IZOMERIJA

Alkanolu nosaukuma pamatā ir garākās oglekļa atomu virknes nosaukums ar izskaņu *-ols*. Virkni numurē tā, lai hidroksilgrupas atrašanās vieta molekulā būtu apzīmēta ar mazāko ciparu. Dažiem alkanoliem lieto arī triviālos nosaukumus (sk. 4.2. tab.).

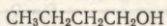
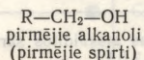
4.2. tabula

Alkanolu nomenklatūra

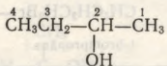
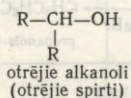
Savienojuma formula un nosaukums	Ogļūdeņraža nosaukums bez galotnes	Funkcionālās grupas izskaņa	Funkcionālās grupas vieta
▶	etan	ols	
	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	etanols (etilspirts)	
▶	propan	ols	1
	$\overset{3}{\text{CH}_3}\overset{2}{\text{CH}_2}\overset{1}{\text{CH}_2}\text{OH}$	propanols-1 (propilspirts)	
▶	propan	ols	2
	$\overset{3}{\text{CH}_3}\overset{2}{\text{CH}}\overset{1}{\text{CH}_3}$ OH	propanols-2 (izopropilspirts)	

Alkanolu molekulā hidroksilgrupa var būt saistīta ar pirmējo, otrējo vai trešējo oglekļa atomu. Atkarībā no hidroksilgrupu saistības molekulā alkanolus iedala pirmējos, otrējos un trešējos alkanolos (spirtos).

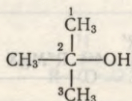
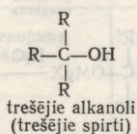
Alkanolu izomērija:



butanols-1
(butilspirts)



butanols-2
(sek-butilspirts)



2-metilpropanols-2
(terc-butilspirts)

4.1.2. IEGUŠANAS METODES

Alkanolus sintētiski iegūst no alkēniem (hidratējot vai hidroformilējot), halogēnalkāniem un magnijorganiskajiem savienojumiem. Dažus vienkāršākos alkanolus var iegūt, raudzējot cukurus.

4.3. tabula

Alkanolu iegūšanas metodes

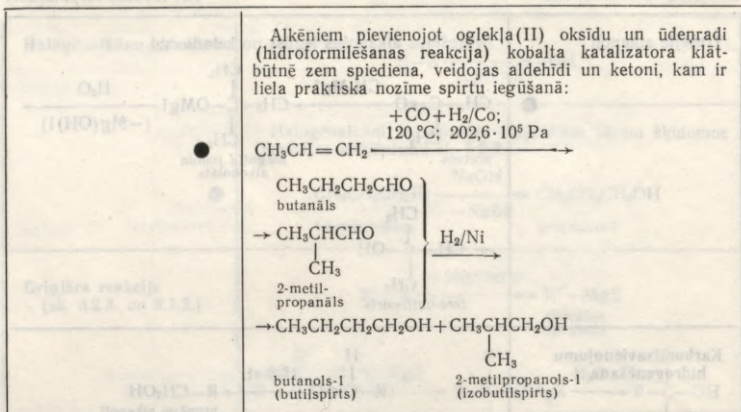
<p>Alkēnu hidratācija (ūdens pievienošana)</p>	<div style="text-align: center;"> $\begin{array}{ccc} \text{R} & & \text{R} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C}=\text{C} & \\ & / & \diagdown \\ \text{R} & & \text{R} \\ \text{alkēns} & & \end{array} \xrightarrow{\text{HOH}/\text{H}^{\oplus}} \begin{array}{ccc} \text{R} & & \text{R} \\ & & \\ \text{R}-\text{C} & - & \text{C}-\text{R} \\ & & \\ \text{H} & & \text{OH} \\ \text{alkanois} & & \end{array}$ </div> <p>Ūdens pievienošana alkēniem noris sērskābes klātbūtnē saskaņā ar Markovņikova likumu. Kā starpprodukti rodas alkilsulfāti (sk. 2.13. tab.):</p> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{ccccc} \text{H} & & \text{H} & & \text{H} \\ & & & & \\ \text{CH}_3-\text{C} & \xrightarrow{\text{H}^{\oplus}} & \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 & \xrightarrow[\text{-H}_2\text{SO}_4]{\text{H}_2\text{O}} & \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \\ & & & & \\ & & \text{OSO}_3\text{H} & & \text{OH} \\ \text{propēns} & & \text{propilhidrogēnsulfāts-2} & & \text{propenols-2} \end{array}$ </div>
---	---



<p>Halogēnalkānu hidrolīze</p>	$R-X \xrightarrow[\text{-X}^\ominus]{\text{OH}^\ominus} R-OH$ <p>Halogēnalkāni hidrolizējas atšķaidītos sārmu šķīdumos (reakcijas mehānismu sk. 3.2.3.):</p> $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br} \xrightarrow[\text{-NaBr}]{\text{NaOH}} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ <p>1-brompropāns propanols-1</p>
<p>Grinjāra reakcija (sk. 3.2.3. un 9.1.2.)</p>	$R''-X \xrightarrow{+ \text{Mg/ēteris}} R''-MgX$ <p style="text-align: right;">Grinjāra reagents</p> $\begin{array}{c} \delta^\oplus \quad R' \\ \\ R-C=O \\ \delta^\ominus \end{array} \xrightarrow{R''MgX} \begin{array}{c} R' \\ \\ R-C-OMgX \\ \\ R'' \end{array} \xrightarrow{H_2O} \begin{array}{c} R' \\ \\ R-C-OH \\ \\ R'' \end{array}$ <p>R, R' ir H, alkilgrupa alkanols</p> <p>Alkanolus iegūst, pievienojot Grinjāra reagentu karbonsavienojumiem (aldehīdiem un ketoniem). Pievienošanās produktam hidrolizējoties, rodas spirti. Pirmējos alkanolus iegūst, pievienojot Grinjāra reagentu formaldehidam:</p>
<p>Pirmējie alkanoli</p>	$\begin{array}{c} H-C=O \\ \\ H \end{array} \xrightarrow{CH_3MgI} \rightarrow \begin{array}{c} CH_3CH_2OMgI \\ -Mg(OH)I \end{array} \xrightarrow{H_2O} CH_3CH_2OH$ <p>formaldehīds etanols</p> <p>Otrējie alkanoli rodas aldehīdu reakcijā ar magnijorganiskajiem savienojumiem.</p>
<p>Otrējie alkanoli</p>	$\begin{array}{c} H \\ \\ CH_3-C=O \end{array} \xrightarrow{CH_3MgI} \rightarrow \begin{array}{c} CH_3-CH-OMgI \\ \\ CH_3 \end{array} \xrightarrow{H_2O} \begin{array}{c} CH_3-CH-OH \\ \\ CH_3 \end{array}$ <p>acetaldehīds magnija jodīda alkoholāts propanols-2</p>

<p>Trešējie alkoholi</p>	<p>Trešējos alkoholus iegūst no ketoniem:</p> $\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{O} \xrightarrow{\text{CH}_3\text{MgI}} \text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{OMgI} \xrightarrow[(-\text{Mg}(\text{OH})\text{I})]{\text{H}_2\text{O}}$ <p>acetons magnija jodīda alkoholāts</p>
	$\rightarrow \text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{OH}$ <p><i>tert</i>-butilspirts</p>
<p>Karbonilsavienojumu hidrogenēšana</p>	$\text{R}-\underset{\text{H}}{\text{C}}=\text{O} \xrightarrow{\text{H}_2/\text{kat.}} \text{R}-\text{CH}_2\text{OH}$ <p>pirmējie alkoholi</p> $\text{R}-\underset{\text{R}}{\text{C}}=\text{O} \xrightarrow{\text{H}_2/\text{kat.}} \text{R}-\underset{\text{R}}{\text{CH}}-\text{OH}$ <p>otrējie alkoholi</p> <p>Hidrogenējot aldehīdus, iegūst pirmējos spirtus, hidrogenējot ketonus, — otrējos spirtus. Katalizatori ir niķelis, platīns vai pallādijs:</p> $\text{CH}_3\text{CH}_2\underset{\text{H}}{\text{C}}=\text{O} \xrightarrow{\text{H}_2/\text{Ni}} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ <p>propanāls propanols-1</p> $\text{CH}_3\text{CH}_2\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{O} \xrightarrow{\text{H}_2/\text{Ni}} \text{CH}_3\text{CH}_2\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}\text{HOH}$ <p>butanons butanols-2</p>
<p>Alkēnu hidroformilēšana (oksosintēze)</p>	$\text{R}-\underset{\text{R}}{\text{C}}=\text{C}-\text{R} \xrightarrow{\text{CO}; \text{H}_2/\text{kat.}, p, t^\circ} \text{H}-\underset{\text{R}}{\overset{\text{R}}{\text{C}}}-\underset{\text{R}}{\overset{\text{R}}{\text{C}}}-\text{C}=\text{O}$ <p>alkēns aldehīds</p> $\downarrow \text{H}_2/\text{kat.}$ $\text{H}-\underset{\text{R}}{\overset{\text{R}}{\text{C}}}-\underset{\text{R}}{\overset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{CH}_2\text{OH}$ <p>alkanols</p>

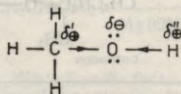




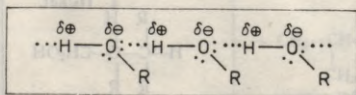
4.1.3. FIZIKĀLĀS ĪPAŠĪBAS

Alkanoli ir šķidrums vai kristāliskas vielas. Homologu rindas pirmie trīs locekļi neierobežoti šķīst ūdenī. Pieaugot molekulasai, spirtu šķīdība samazinās.

Alkanolu viršanas temperatūras ir augstākas nekā attiecīgo halogēnalkānu viršanas temperatūras (sk. 4.6. tab.). Šī parādība, kas raksturīga visiem hidroksilatvasinājumiem, izskaidrojama ar spirtu molekulu spēcīgu savstarpējo mijiedarbību — asociāciju. Asociāciju nosaka polāra saite O—H un skābekļa atomu nedalītie elektroni pāri (C—O un O—H saites elektroni nobīdīti skābekļa atoma virzienā).



Saiti, kas rodas, mijiedarbojoties ūdeņraža atoma pozitīvajam daļlādiņam ar citas molekulas skābekļa atoma nedalīto elektronu pāri, sauc par *ūdeņraža saitī*. To apzīmē ar punktētu līniju (sk. 4.1. att.).



4.1. att. Spirta molekulu asociācija.

Ūdeņraža saiti var raksturot ar tās termokīmisko enerģiju. Tā ir daudz vājāka nekā kovalentā saite (sk. 4.4. tab.), tomēr stipri ietekmē savienojumu īpašības, piemēram, paugstina viršanas temperatūru.

Ūdeņraža saites un kovalento saišu enerģija

Saite	E, kJ/mol
—H...O—	20,9
C—H	413,3
C—O	324,3
O—H	439,7

Saites O—H infrasarkanā absorbcijas spektru raksturīgās valences svārstību frekvences

Saite	Viļņu skaits λ , cm^{-1}
O—H (neasociēta)	3670—3580
O—H (asociēta)	3550—3450

Svarīga ūdeņraža saites raksturošanas metode ir infrasarkanā absorbcijas spektroskopija. Ja spirta molekulas piedalās ūdeņraža saites veidošanā, valences svārstību frekvences (tā izteikta ar viļņu skaitli) skaitliskā vērtība samazinās. Atšķaidot spirtu ar nepolāru šķīdinātāju, piemēram, tetrahloroglekli, starpmolekulārās asociācijas iespēja kļūst minimāla un viļņu skaits palielinās (sk. 4.5. tab.). Hidroksilgrupas absorbcija, piemēram, etanolam, parādās pie 3640 cm^{-1} .

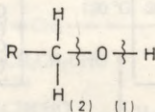
Alkanolu fizikālās konstantes

Formula	Nosaukums	Kuš. temp., °C	Virš. temp., °C	Blīvums d_4^{20}
CH_3OH	Metanols	−97,8	64,7	0,792
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	Etanols	−117,3	78,4	0,789
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	Propanols-1	−127	97,2	0,804
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$	Propanols-2	−88,5	82,3	0,785
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	Butanols-1	−89,6	117,7	0,810
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$	2-metilpropanols-1	−108	108,4	0,801
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$	2-metilpropanols-2	25,5	83	0,788
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	Pentanols-1	−78,8	138,1	0,814
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$	Pentanols-2	—	119,8	0,809
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{OH}$	Pentanols-3	—	115,6	0,815 (25°)
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_2\text{OH}$	Dekanols-1	7	231,0	0,830

4.1.4. ĶĪMISKĀS ĪPAŠĪBAS

Alkanolu reakcijas var iedalīt divās grupās:

- 1) reakcijas, kurās pārtrūkst saite O—H (skābekļa atoms saglabājas);
- 2) reakcijas, kurās pārtrūkst saite C—OH (noris hidroksilgrupas atšķelšana):




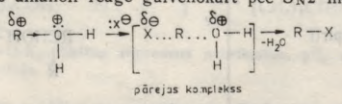
4.7. tabula

Alkanolu reakcijas

$\text{RO}-\text{H}$	$\text{RO}-\text{H} \xrightarrow{\text{M}} \text{RO}^{\ominus}\text{M}^{\oplus} - 1/2\text{H}_2$ <p>M ir Na, K, Mg, Al</p>																	
<p>Alkoholātu veidošanās Alkanolu skābums</p>	<p>Alkanoli ir vājas skābes. Aciditāti samazina alkilgrupu elektrononorās īpašības. Palielinātais elektronu blīvums uz skābekļa atoma kavē protona atšķelšanos:</p> $\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{C}^{\delta\ominus}-\text{H}^{\delta\oplus} \\ \\ \text{R} \end{array} \rightleftharpoons \begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{O}^{\ominus} \\ \\ \text{R} \end{array} + \text{H}^{\oplus}$																	
	<p>Alkanolu un alkoholātu skābums un bāziskums:</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th>Alkanoli pK^*_a</th> <th>Alkoholāti</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td rowspan="5" style="vertical-align: middle;">Aciditāte paaug ↑</td> <td>(HOH) 15</td> <td>(HO[⊖])</td> </tr> <tr> <td>CH₃OH 15,5</td> <td>CH₃O[⊖]</td> </tr> <tr> <td>CH₃CH₂OH 18</td> <td>CH₃CH₂O[⊖]</td> </tr> <tr> <td>(CH₃)₂CHOH 18,2</td> <td>(CH₃)₂CHO[⊖]</td> </tr> <tr> <td>(CH₃)₃COH 19,2</td> <td>(CH₃)₃CO[⊖]</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td style="vertical-align: middle;">Bāziskums pastiprinās ↓</td> </tr> </tbody> </table>		Alkanoli pK^*_a	Alkoholāti	Aciditāte paaug ↑	(HOH) 15	(HO [⊖])	CH ₃ OH 15,5	CH ₃ O [⊖]	CH ₃ CH ₂ OH 18	CH ₃ CH ₂ O [⊖]	(CH ₃) ₂ CHOH 18,2	(CH ₃) ₂ CHO [⊖]	(CH ₃) ₃ COH 19,2	(CH ₃) ₃ CO [⊖]			Bāziskums pastiprinās ↓
	Alkanoli pK^*_a	Alkoholāti																
Aciditāte paaug ↑	(HOH) 15	(HO [⊖])																
	CH ₃ OH 15,5	CH ₃ O [⊖]																
	CH ₃ CH ₂ OH 18	CH ₃ CH ₂ O [⊖]																
	(CH ₃) ₂ CHOH 18,2	(CH ₃) ₂ CHO [⊖]																
	(CH ₃) ₃ COH 19,2	(CH ₃) ₃ CO [⊖]																
		Bāziskums pastiprinās ↓																
<p>Alkoholāti</p>	<p>* $pK^*_a = -\lg K^*_a$. Skābes stiprumam palielinoties, pK^*_a skaitliskā vērtība samazinās.</p> <p>Alkanoliem reaģējot ar metāliem Na, K, Co, Mn, Al (īpaši aktīvi reakcija noris ar sārnu metāliem), rodas alkoholāti (alkoksīdi). Alkoholāti ir kristāliskas vielas, kas ļoti šķīst alkanolos. Ūdeni hidrolizējas par alkanolu un metāla hidroksīdu:</p>																	

	$2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow[-\text{H}_2]{ 2\text{Na} } \overline{2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^\ominus\text{Na}^\oplus}$ <p>etanols nātrija etilāts (nātrija etoksīds)</p> <p style="text-align: right;">etilāta anjons</p>
Alkoholātu bāziskums	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^\ominus\text{Na}^\oplus \xrightarrow[-\text{Na}^\oplus\text{OH}^\ominus]{ \text{H}_2\text{O} } \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
Viljamsona reakcija	<p>Sārnu metālu alkoholāti (sevišķi trešējo alkanolu alkoholāti) ir stiprākas bāzes nekā nātrija un kālija hidroksīdi. Tos izmanto organiskajā sintēzē sārnu metālu hidroksīdu vietā, ja nepieciešama bezūdens bāziska vieta.</p> <p>Alkoholāti ir spēcīgi nukleofīlie reaģenti. Reakcijās ar halogēnalkāniem tie veido ēterus (<i>Viljamsona reakcija</i>), bet ar karbonskābju halogēniem — esterus:</p>
	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^\ominus\text{Na}^\oplus \begin{cases} \xrightarrow[-\text{Na}^\oplus\text{Br}^\ominus]{ \begin{matrix} \delta^\oplus & \delta^\ominus \\ \text{CH}_3-\text{Br} \end{matrix} } \text{CH}_3\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3 \\ \text{metiletilēteris} \\ \xrightarrow[-\text{Na}^\oplus\text{Cl}^\ominus]{ \begin{matrix} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3\text{C}-\text{Cl} \end{matrix} } \text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3 \\ \text{etilacetāts} \end{cases}$
Esterificēšanas reakcija	$\text{R}-\ddot{\text{O}}\text{H} \xrightarrow[-\text{H}_2\text{O}]{ \begin{matrix} \delta^\oplus & \delta^\ominus \\ \text{R}-\text{C}=\text{O} \end{matrix} } \text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{R}$ <p>Alkanoli ar karbonskābēm skābju klātbūtnē (H_2SO_4, HCl) veido esterus:</p>
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}(\text{H}) \xrightarrow[-\text{H}_2\text{O}]{ \begin{matrix} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3\text{C}=\text{O} \end{matrix} } \text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$ <p>etiķskābe etiķskābes etilēsteris (etilacetāts)</p>
Oksidēšanas reakcijas pirmējie spirti	$\text{RCH}_2\text{OH} \xrightarrow{ [\text{O}] } \text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H} \xrightarrow{ [\text{O}] } \text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$ <p>aldehīds karbonskābe</p>
otrējie spirti	$\text{RCHOH} \xrightarrow{ [\text{O}] } \text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}$ <p>ketons</p>
trešējie spirti	$\text{R}-\overset{\text{R}}{\underset{\text{R}}{\text{C}}}-\text{OH} \xrightarrow{ [\text{O}] } \text{oksidējas grūti}$



	<p>Alkanolu oksidēšanai lieto skābekli (katalizatoru klātbūtnē) vai arī neorganiskos oksidētājus (KMnO_4, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, u. c.). Pirmējie un otrējie alkanoli viegli oksidējas, veidojot attiecīgi aldehidus (karbonskābes) un ketonus. Trešējie spirti oksidējas ļoti grūti. Ar spēcīgiem oksidētājiem augstā temperatūrā pārtrūkst saite starp C—C atomiem un rodas dažādu karbonskābju maisījums:</p> $\begin{array}{l} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow{\text{KMnO}_4/\text{t}^\circ} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{H} \\ \text{propanols-1} \qquad\qquad\qquad \text{propanāls} \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow{\text{KMnO}_4/\text{t}^\circ} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH} \\ \text{2-metilbutanols-1} \qquad\qquad\qquad \text{2-metilbutānskābe} \end{array}$
<p style="text-align: center;">$\text{R}-\text{OH}$</p> <p>Reakcijas ar halogēnūdeņražiem</p>	 <p style="text-align: center;">alkiloksonija katjons halogēnalkāni⁺</p> <p>HX reaģētspēja: $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl} > \text{HF}$ R—OH reaģētspēja: trešējie > otrējie > pirmējie</p>
<p>Otrējo un trešējo alkanolu reakcijas</p> <p style="text-align: center;">S_N1</p>	<p>* Halogēnalkānus veido alkanoli, reaģējot arī ar neorganisko skābju halogēnīdiem (PCl_5, PCl_3, PBr_3, POCl_3, SOCl_2).</p> <p>Alkanolu nukleofilās aizvietošanas reakcijas ar halogēnūdeņražiem noris gan pēc S_N1, gan S_N2 mehānisma (atkarībā no R struktūras). Otrējo un trešējo alkanolu reakcijas noris galvenokārt pēc S_N1 mehānisma:</p> $\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{O}^+-\text{H} \rightleftharpoons \text{R}-\text{C}^+-\text{H} + \text{X}^- \rightarrow \text{R}-\text{C}-\text{X} \\ \quad \quad \quad \\ \text{R} \quad \text{H} \quad \text{R} \quad \text{R} \end{array}$ <p style="text-align: center;">alkiloksonija katjons karbkatjons</p>
<p>Pirmējo alkanolu reakcijas</p> <p style="text-align: center;">S_N2</p>	<p>Pirmējie alkanoli reaģē galvenokārt pēc S_N2 mehānisma:</p>  <p style="text-align: center;">pārejas komplekss</p> $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow[\text{-H}_2\text{O}]{\text{HCl/ZnCl}_2; \text{karsē}} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ <p style="text-align: center;">propanols-1 1-hlorpropāns</p>

●	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \\ \textit{tert}\text{-butilspirts} \end{array} \xrightarrow{\text{HCl/ZnCl}_2; 20^\circ\text{C}} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{Cl} \\ \\ \text{CH}_3 \\ \text{2-hlor-2-metil-} \\ \text{propāns} \end{array}$
Dehidratēšanas reakcija	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{OH} \end{array} \xrightarrow[\text{-H}_2\text{O}]{\text{H}^\oplus/t^\circ} \text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2$ <p style="text-align: center;">alkēni</p> <p>R-OH reaģētspēja: trešējie > otrējie > pirmējie</p> $2\text{R}-\text{OH} \xrightarrow[\text{-H}_2\text{O}]{\text{H}^\oplus/t^\circ} \text{R}-\text{O}-\text{R}$ <p style="text-align: center;">ēteri</p>
Alkēnu iegūšana	<p>Alkanolus karsējot koncentrētās sērskābes pārākumā, veidojas alkēni. Vieglāk dehidratējas trešējie spirti, jo veidojas stabilāks karbkatjons:</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \\ \textit{tert}\text{-butil-} \\ \text{katjons} \end{array} \xrightleftharpoons{+\text{H}^\oplus(-\text{H}_2\text{O})} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}^\oplus \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \xrightleftharpoons{-\text{H}^\oplus} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}_2 \\ \text{2-metil-} \\ \text{propēns} \end{array}$
Zaiceva likumā	<p>Otrējo spirtu reaģētspēja savukārt ir lielāka nekā pirmējiem spirtiem. Vieglāk veidojas alkēni, kuru molekulā pie dubultsaites ir mazāks ūdeņraža atomu skaits (<i>Zaiceva likumā</i>).</p>
●	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \\ \text{2-metil-} \\ \text{butanols-2} \end{array} \xrightarrow[\text{-H}_2\text{O}]{\text{H}_2\text{SO}_4/60^\circ\text{C}} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}=\text{CHCH}_3 \\ \text{2-metilbutēns-2} \\ \text{(pamatprodukts)} \end{array} + \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \text{2-metilbutēns-1} \end{array}$
●	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \text{butanols-2} \end{array} \xrightarrow[\text{-H}_2\text{O}]{\text{H}_2\text{SO}_4/100^\circ\text{C}} \text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$ <p style="text-align: center;">butēns-2</p>
●	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4/140^\circ\text{C}} \text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$ <p style="text-align: center;">propēns</p>

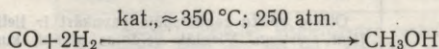
<p>Ēteru iegūšana</p>	<p>Karsējot alkanolus (kas ņemti pārākumā) kopā ar koncentrētu sērskābi temperatūrā, kas nepārsniedz 140 °C, veidojas ēteri. Reakcijas mehānisms līdzīgs citām alkanolu pārveivtībām, kas notiek skābju iedarbībā: alkiloksonija katjons, atšķēlot ūdens molekulu, veido alkilkarbkatjonu, kas spirta pārākumā pievienojas spirta molekulai; atšķēloties protonam, rodas ēteri:</p>
	$ \begin{array}{ccccccc} \text{R}-\overset{\oplus}{\text{O}}-\text{H} & \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} & \text{R}-\overset{\oplus}{\text{N}}-\text{R} & \xrightarrow{-\text{H}^{\oplus}} & \text{R}-\overset{\oplus}{\text{O}}-\text{R} & \xrightarrow{-\text{H}^{\oplus}} & \text{R}-\ddot{\text{O}}-\text{R} \\ \text{H} & & \text{H} & & \text{H} & & \text{H} \\ \text{alkiloksonija} & & \text{alkil-} & & \text{dialkiloksonija} & & \text{ēteris} \\ \text{katjons} & & \text{katjons} & & \text{katjons} & & \\ \end{array} $ <p style="text-align: center;"> $2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow[\text{-H}_2\text{O}]{\text{H}_2\text{SO}_4/140^\circ\text{C}} \text{CH}_3\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ dietilēteris </p>

4.1.5. SVARIGĀKIE PĀRSTĀVJI

Metilspirts (metanols) CH_3-OH

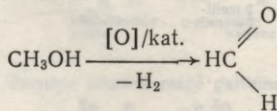
Metilspirts ir bezkrāsas šķidrums ar raksturīgu smaržu. Ar ūdeni sajaucas jebkurās attiecībās. Deg ar gaišzilu liesmu.

Metilspirtu iegūst sintētiski no oglekļa(II) oksīda un ūdeņraža katalizatora (cinka oksīda un cinka hromīta maisījums) klātbūtnē:



Agrāk metilspirtu ieguva koksnes sausās pārtvaices procesā (tāpēc to sauc arī par koka spirtu).

Izmanto laku, krāsu un polītūru šķīdināšanai, kā arī metilgrupas ievadīšanai (metilēšanai) organiskajos savienojumos. Izejviela krāsvielu sintēzei un formaldehīda ražošanai:



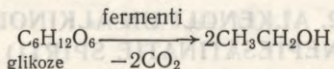
Metilspirts ir ļoti indīgs. Jau nelieli metilspirta daudzumi (10 ml) izraisa aklumu vai nāvi.

Etilspirts (etanols) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

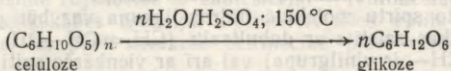
Etilspirts ir bezkrāsas šķidrums ar raksturīgu smaržu un dedzinošu garšu. Deg ar bezkrāsas liesmu. Tas satur 95,5% etilspirta un 4,5% ūdens. Apstrādājot etilspirtu ar ūdenssaisītājam vielām (Na, CaO u. c.),

iegūst bezūdens spirtu (absolūto spirtu). Etilspirts ar ūdeni sajaucas jebkurās attiecībās. Šķīst benzīnā un benzolā.

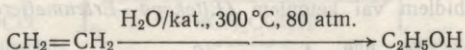
Etilspirtu iegūst ogļhidrātu (cukuru) rūgšanas procesos un sintētiski — no etilēna. Rūgšanas procesā ogļhidrāti — ciete, cukurs, augļu sulas — rauga fermentu ietekmē veido raudzēšanas šķidrums (brāgu), kas satur etilspirtu, ko atdala destilējot.



Etilspirta ražošanai plaši izmanto koksnes pārstrādes atlikumus. Koksnē satur celulozi (polisaharīds), kuru hidrolizējot ar skābēm, iegūst glikozi. Raudzējot šo glikozi, veidojas etilspirts (hidrolizes spirts). Hidrolīzes spirtu izmanto tikai tehniskām vajadzībām.



Svarīga metode etilspirta ražošanai ir etilēna hidratācija katalizatora (silikagels, kas apstrādāts ar fosforskābi) klātbūtnē.



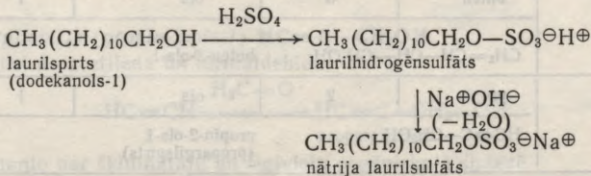
Etilspirtu izmanto par lētu izejvielu dažādos tehnoloģiskos procesos (sintētiskā kaučuka, acetaldehīda, etiķskābes, dietilētera un citu savienojumu iegūšanai). Šķīdinātājs lakām, krāsām, kosmētiskiem un farmaceitiskiem izstrādājumiem. Etilspirtu lieto alkoholisko dzērienu izgatavošanai.

Augstākie spirti (C₁₀—C₄₀)

▶ C ₁₆ H ₃₃ OH	cetils spirts	C ₂₆ H ₅₃ OH	cerils spirts
C ₁₂ H ₂₅ OH	laurils spirts	C ₃₁ H ₆₃ OH	miricils spirts
C ₁₈ H ₃₇ OH	oktadecils spirts		

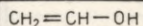
Augstākie spirti sastopami dabā kā organisko skābju esteri. Cetils spirts ietilpst spermaceta sastāvā, cerils spirtu un miricils spirtu satur bišu vasks. Augstākos spirtus lieto galvenokārt alkilsērskābju — virsmaktīvu vielu iegūšanai.

Alkilsulfātus izmanto sintētisko mazgāšanas līdzekļu ražošanai.



Alkilsulfātu molekulā alkilgrupa ir nepolāra (molekulas hidrofobā daļa), bet $-\text{OSO}_3^-\text{Na}^+$ polāra (hidrofilā daļa).

Sintētiskie mazgāšanas līdzekļi bioķīmiskās attīrīšanas procesā sadalās, tādejādi ūdensbaseinus tie nepiesārņo.

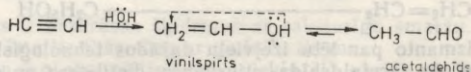


4.2. ALKENOLI UN ALKINOLI (NEPIESĀTINĀTIE SPIRTI)

Alkenoli un alkinoli ir alkēnu un alkīnu atvasinājumi, kuru molekulās ūdeņraža atoms aizvietots ar hidroksilgrupu. Nomenklatūras pamatā ir jau 4.1.1. paragrāfā apskatītie principi. Oglekļa atomu virkni numurē tā, lai hidroksilgrupa būtu apzīmēta ar mazāko skaitli.

Nepiesātināto spirtu molekulā hidroksilgrupa var būt pievienota oglekļa atomam, kas saistīts ar dubultsaiti ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OH}$ etenols, vinilspirts; $\text{CH}_2=\text{CH}-$ ir vinilgrupa) vai arī ar vienkāršo saiti saistītam oglekļa atomam ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$ alilspirts).

Savienojumi ar hidroksilgrupu pie dubultsaites oglekļa atoma — *enoli* brīvā veidā praktiski nepastāv. Tie pārgrupējas par karbonilsavienojumiem — aldehīdiem vai ketoniem (*Eļtekova—Erlenmeijera likumība*).



Izomēru pārvēršanos vienam otrā, kas notiek, migrējot protonam, sauc par *tautomēriju*. Līdzsvars sistēmā enols \rightleftharpoons karbonilsavienojums ļoti

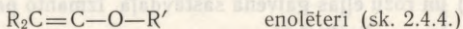
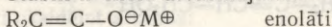
4.8. tabula

Alkenolu un alkinolu nomenklatūra

Savienojuma formula un nosaukums	Ogļūdeņraža nosaukums bez galotnes	Divkāršās vai trīskāršās saites vieta	Funkcionālās grupas izskaņa	Funkcionālās grupas vieta
▶	propēn	2	ols	1
	$\overset{3}{\text{CH}_2}=\overset{2}{\text{CH}}-\overset{1}{\text{CH}_2\text{OH}}$		propēn-2-ols-1 (alilspirts)	
▶	butēn	3	ols	1
	$\overset{4}{\text{CH}_2}=\overset{3}{\text{CH}}-\overset{2}{\text{CH}_2}-\overset{1}{\text{CH}_2\text{OH}}$		butēn-3-ols-1	
▶	propīn	2	ols	1
	$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$		propīn-2-ols-1 (propargilspirts)	

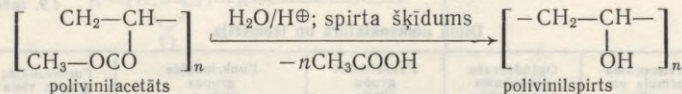
stipri nobīdīts karbonilsavienojuma rašanās virzienā (enola saturs karbonilsavienojumos nepārsniedz 0,01%).

Stabili ir enolu atvasinājumi:



Svarīga nozīme rūpniecībā ir enolesterim — vinilacetātam, kas rodas acetilēna un etiķskābes reakcijā. Polimerizējoties vinilacetātam, rodas polivinilacetāts, ko plaši izmanto celtniecībā plēvi veidojošu emulsiju iegūšanai.

Polivinilacetātu hidrolizējot, iegūst polivinilspirtu:

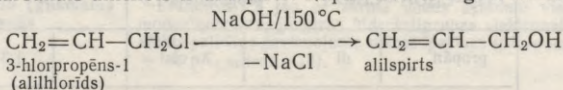


Polivinilspirts labi šķīst ūdenī. Polivinilspirtu apstrādājot ar formaldehīdu, iegūst ūdenī nešķīstošu sintētisko šķiedru — *vinolu* ar lielu ķīmisko izturību un labām baktericīdām īpašībām. To izmanto hidrofobo audumu un sadzīves priekšmetu ražošanai.

4.2.1. SVARIGĀKIE PĀRSTĀVJI

Alilspirts (propēn-2-ols-1) $CH_2=CH-CH_2OH$

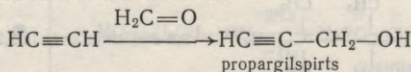
Vienkāršākais alkenols ir alilspirts. Rūpniecībā to iegūst no alilhlorida:



Lieto sintētiskā glicerīna, akroleīna un akrilskābes ražošanai. Var izmantot betonēšanas darbos, lai palēninātu betona javas saistīšanās procesu.

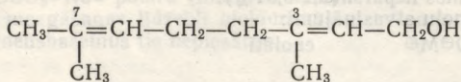
Propargilspirts (propīn-2-ols-1) $HC\equiv C-CH_2OH$

Iegūst no acetilēna un formaldehīda:

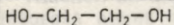


Izmanto par šķīdinātāju un izejvielu organiskajā sintēzē.

Geraniols (3,7-dimetiloktadiēn-2,6-ols-1)



Gerāniju (pelargoniju) un rožu eļļas galvenā sastāvdaļa. Izmanto parfimērijas rūpniecībā.



4.3. DIOLI (GLIKOLI, DIVĒRTIGIE SPIRTI)

Par dioliem sauc ogļūdeņražu hidroksilatvasinājumus, kuru molekulas satur divas hidroksilgrupas.

Nomenklatūras pamatā ir jau apskatītie principi (sk. 4.1.1.).

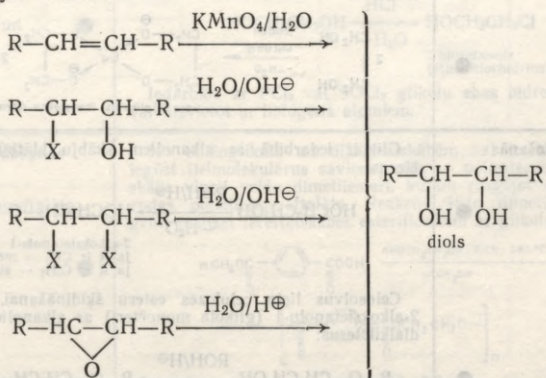
4.9. tabula

Diolu nomenklatūra un izomērija

Savienojuma formula un nosaukums	Ogļūdeņraža nosaukums bez galotnes	Funkcionālo grupu skaits	Funkcionālās grupas izskata	Funkcionālās grupas vieta
▶	etān $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	di	ols etāndiols-1,2 (glikols, etilēnglikols)	1,2
▶	propān $\text{CH}_3-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$	di	ols propāndiols-1,2	1,2
▶	propān $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	di	ols propāndiols-1,3	1,3
▶	2,3-dimetilbutān $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$	di	ols 2,3-dimetilbutāndiols-2,3	2,3

4.3.1. IEGŪŠANAS METODES

Diolus iegūst, hidrolizējot halogēnatvasinājumus un etilēnoksidus vai arī oksidējot alkēnus:



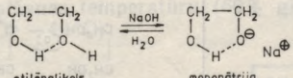
4.

4.3.2. ĶĪMISKĀS ĪPAŠĪBAS

Diolu ķīmiskās īpašības nosaka divas hidroksilgrupas: reakcijas var notikt ar vienu vai abām funkcionālajām grupām. Ķīmiskās īpašības kopumā atbilst alkanolu ķīmiskajām īpašībām (sk. 4.7. tab.).

4.10. tabula

Diolu ķīmiskās īpašības

Alkoholātu (glikolātu) veidošanās	Etāndiols-1,2 jau ar sārma ūdens šķīdumu viegli veido monoalkoholātu, jo otrās hidroksilgrupas elektronakceptors efekts palielina savienojuma skābes īpašības ($pK_a \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH} = 15$; $pK_a \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 18$).
Monoalkoholāti	<div style="text-align: center;">  <p style="text-align: center;">etilēnglikols etilēnglikolāts</p> </div>
Dialkoholāti	Ar nātriju rodas dialkoholāti: <div style="text-align: center; margin-top: 10px;"> $\text{HO-CH}_2\text{CH}_2\text{-OH} \xrightarrow[\text{-H}_2]{2\text{Na}} \text{Na}^\oplus\text{O}^\ominus\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-ONa}^\oplus$ <p style="text-align: center;">dinātrija etilēnglikolāts</p> </div>



<p>Glikolāti</p>	<p>Atšķirībā no alkanoliem dioli veido smago metālu glikolātus:</p> $2 \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} \xrightarrow[\text{-4H}_2\text{O}]{\begin{array}{c} 2\text{NaOH} \\ \text{Cu(OH)}_2 \end{array}} \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{O}^- \\ \\ \text{CH}_2-\text{O}^- \end{array} \begin{array}{c} \ominus \\ \\ \text{Cu} \\ \\ \ominus \end{array} \begin{array}{c} \text{O}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{O}-\text{CH}_2 \end{array} 2\text{Na}^{\oplus}$ <p>vara(II) glikolāts (komplekss savienojums)</p>
<p>Ēteru veidošanās</p>	<p>Glikoli iedarbībā ar alkanoliem skābju klātbūtnē veido ēterus:</p> $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow[\text{-H}_2\text{O}]{\text{ROH/H}^{\oplus}} \text{HOCH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{R}$ <p>2-alkoksietanols-1 ja R ir CH₃ — metilcelosolvs ja R ir C₂H₅ — etilcelosolvs</p> <p>Celosolvi</p> <p>Celosolvus lieto celulozes esteru šķīdināšanai. Alkilējot 2-alkoksietanolu-1 (glikola monoēteri) ar alkanoliem, iegūst dialkilēterus:</p> $\text{R}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow[\text{-H}_2\text{O}]{\text{ROH/H}^{\oplus}} \text{R}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{R}$ <p>1,2-dialkoksietāns</p>
<p>Dehidratēšanas reakcija</p>	<p>Etilēnglikols atkarībā no reakcijas apstākļiem veido diētilēnoksidus:</p> $2\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow[\text{-H}_2\text{O}]{} \text{HOCH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ <p>diētilēnglikols</p> <p>Skābes klātbūtnē var rasties cikliskais ēteris — dioksāns:</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2-\text{OH} \end{array} + \begin{array}{c} \text{HO}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{HO}-\text{CH}_2 \end{array} \xrightarrow[\text{-2H}_2\text{O}]{\text{H}_2\text{SO}_4} \begin{array}{c} \text{O} \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \end{array}$ <p>dioksāns</p> <p>Dioksānu lieto par šķīdinātāju (eļļām, lakām, krāsām, sveķiem, kaučukam).</p>
<p>Oksidēšanas reakcijas</p>	<p>Etilēnglikols oksidējoties veido dažādus starpproduktus:</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} \xrightarrow{[\text{O}]} \begin{array}{c} \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{H} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} \xrightarrow{[\text{O}]} \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} \xrightarrow{[\text{O}]} \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{H} \end{array}$ <p>glikolal-dehīds glikskābe glikskābiskābe</p> $\begin{array}{c} \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{H} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{H} \end{array} \xrightarrow{[\text{O}]} \begin{array}{c} \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{H} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{H} \end{array} \xrightarrow{[\text{O}]} \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$ <p>glioksāls skābenskābe</p>

<p>Reakcijas ar halogēnūdeņražiem</p> <p>(vai PCl_3 un SOCl_2) ●</p>	<p>Glikoli iedarbībā ar halogēnūdeņražiem viegli veido glikolu halogēnhidrinus:</p> $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow[\text{-H}_2\text{O}]{\text{HCl}} \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ <p>2-hloretanols (etilēnhlorhidrīns)</p> <p>Iedarbībā ar PCl_3 vai SOCl_2 glikolu abas hidroksilgrupas var aizvietot ar halogēna atomiem.</p>
<p>Esteru veidošanās</p> <p>Polietilēntereftalāts ●</p> <p>Lavsāns (sk. 16.4.)</p>	<p>No etilēnglikola un dikarbonskābēm vai to anhidrīdiem iegūst lielmolekulārus savienojumus — poliesterus. Tereftāliskābe viegli veido dimetilesteri, kuram reaģējot ar glikolu, rodas polietilēntereftalāts. Reakcijā lieto dimetilesteri, jo grūti realizēt tereftāliskābes esterificēšanu ar glikolu.</p> $n \text{CH}_3\text{OCOC}_6\text{H}_4\text{COCH}_3 \xrightarrow[\text{-nCH}_3\text{OH}]{\text{nHOCH}_2\text{CH}_2\text{OH} / \text{ROM}; 280^\circ\text{C}} \left[\text{-COC}_6\text{H}_4\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{O-} \right]_n$ <p>$n = 200 - 300$</p> <p>Polietilēntereftalātu lieto sintētiskās šķiedras — lavsāna (terilēna, dakrona) izgatavošanai.</p>

4.

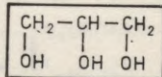
Etilēnglikols (glikols*) $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

Etilēnglikols ir bezkrāsas viskozs šķidrums ar saldu garšu. Tā viršanas temperatūra ir $197,6^\circ\text{C}$ (kuš. temp. -12°C , blīvums $d_4^{20} = 1,113$). Ar ūdeni sajaucas neierobežoti. Divas hidroksilgrupas veicina molekulu lielāku asociāciju nekā alkanoliem un ievērojami paaugstina etilēnglikola viršanas temperatūru (etanola virš. temp. $78,4^\circ\text{C}$).

Bezūdens etilēnglikols ir higroskopisks, tāpēc to lieto iespiedkrāsu, zīmoglāžu un kosmētisko preparātu ražošanai.

Visvairāk glikolu izmanto poliesteru (laku, krāsu, sintētisko šķiedru) un šķīdinātāju ražošanai, kā arī iekšdedzes dzinēju antifrizu pagatavošanai, jo tas pazemina ūdens sasalšanas temperatūru (60% glikola ūdens šķīduma sasalšanas temperatūra ir -49°C).

4.4. TRIOLI (TRĪSVĒRTĪGIE SPIRTI)



Triolu molekulas satur trīs hidroksilgrupas, kas ievadītas ūdeņraža atomu vietā pie dažādiem oglekļa atomiem. Nomenklatūras pamatā ir jau apskatītie principi (sk. 4.1.1.).

* No grieķu valodas vārda *glykeros* — salds.

Triolu nomenklatūra

Savienojuma formula un nosaukums	Ogļūdeņraža nosaukums bez galotnes	Funkcionālo grupu skaits	Funkcionālās grupas izskaņa	Funkcionālās grupas vieta
▶	propān $\text{HOCH}_2\overset{1}{\text{C}}\overset{2}{\text{H}}\overset{3}{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$ OH	tri	ols	1,2,3
			propāntriols-1,2,3 (glicerīns)	
▶	pentān $\text{HOCH}_2\overset{1}{\text{C}}\overset{2}{\text{H}}\overset{3}{\text{C}}\overset{4}{\text{H}}\overset{5}{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$ OH	tri	ols	1,3,5
			pentāntriols-1,3,5	

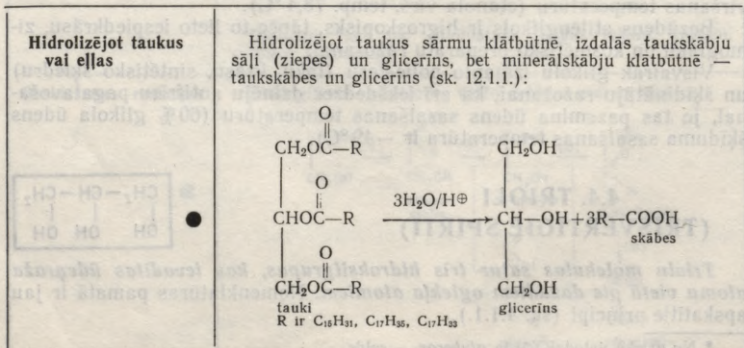
Svarīgākais triolu pārstāvis ir glicerīns.

4.4.1. IEGŪŠANAS METODES

Glicerīnu iegūst no taukiem. Izejviela sintētiskā glicerīna iegūšanai ir alilhlorīds vai alilspirts.

4.12. tabula

Glicerīna iegūšanas metodes



Alilhlorida hidrolīze ●	<p>Glicerīnu rūpnieciski ražo galvenokārt sintētiski, izmantojot alilhlorīdu, kuru iegūst, hlorējot propēnu temperatūrā līdz 500 °C:</p> $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^\ominus} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$ <p>alilhlorīds alilspirts</p> $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow{\text{HOCl}} \text{HOCH}_2\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{OH}$ <p style="margin-left: 100px;">glicerīna β-hlorhidrīns</p> $\downarrow + \text{H}_2\text{O}/\text{OH}^\ominus$ $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ <p style="margin-left: 100px;">glicerīns</p>
-----------------------------------	--

4.

4.4.2. ĶĪMISKĀS ĪPASĪBAS

Glicerīna ķīmiskās īpašības līdzīgas diolu ķīmiskajām īpašībām. Trīs hidroksilgrupu savstarpējās ietekmes dēļ glicerīnam ir spīgtāk izteiktas skābās īpašības nekā etilēnglikolam ($pK_a \text{ C}_3\text{H}_8(\text{OH})_3 \approx 13$).

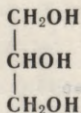
4.13. tabula

Glicerīna ķīmiskās īpašības

Glicerātu veidošanās ●	<p>Glicerīns ļoti viegli veido smago metālu glicerātus — kompleksus savienojumus, kuros saistīts metāla jons:</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ 2\text{C HOH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} \xrightarrow[\text{-4H}_2\text{O}]{\text{Cu(OH)}_2 / 2\text{NaOH}^\ominus} \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{O}^\ominus \\ \\ \text{CH}-\text{O}^\ominus \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} \begin{array}{c} \text{Na}^\oplus \\ \\ \text{Cu} \\ \\ \text{Na}^\oplus \end{array} \begin{array}{c} \text{O}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{O}-\text{CH} \\ \\ \text{HOCH}_2 \end{array}$ <p style="text-align: center;">vara (III) glicerāts</p>
Dehidratēšanas reakcija ●	<p>Karsējot glicerīnu, atšķeļas divas ūdens molekulas un veidojas nepiesātinātais aldehīds — akroleīns. To var konstatēt pēc asās, kairinošās smakas.</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_2(\text{OH}) \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} \xrightarrow[\text{-2H}_2\text{O}]{\text{H}^\oplus, t^\circ} \left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{CHOH} \end{array} \right] \rightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{H} \end{array}$ <p style="text-align: center;">akroleīns</p>

<p>Reakcijas ar halogēnūdeņražiem</p> <p>●</p> <p>Monohlorhidrīni un dihlorhidrīni</p>	<p>Ar hlorūdeņradi glicerīns veido monohlorhidrīnu un dihlorhidrīnu:</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CHOH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} \xrightarrow{\text{HCl}} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Cl} \\ \\ \text{CHOH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} \xrightarrow{\text{HCl}} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Cl} \\ \\ \text{CHOH} \\ \\ \text{CH}_2\text{Cl} \end{array}$ <p>3-hlorpropāndiols-1,2 (glicerīna α-hlorhidrīns)</p> <p>1,3-dihlorpropānols-2 (glicerīna α, γ-dihlorhidrīns)</p>
<p>Esteru veidošanās</p> <p>●</p> <p>Poliesteri (gliftālsveķi)</p> <p>●</p> <p>Nitroglicerīns</p>	<p>Ar neorganiskajām un organiskajām skābēm glicerīns viegli veido esterus. Slāpekļskābes un sērskābes maisījuma iedarbībā rodas glicerīna trinitrāts. Svarīgi ir glicerīna un taukskābju esterī (sk. tauki, eļļas), kā arī glicerīna un arēndikarbonskābju esterī (poliesteri—gliftālsveķi):</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CHOH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} \xrightarrow[-3\text{H}_2\text{O}]{ 3\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4 } \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—O—NO}_2 \\ \\ \text{CH—O—NO}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{—O—NO}_2 \end{array}$ <p>glicerīna trinitrāts (nitroglicerīns)</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ n \text{ CHOH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} \xrightarrow[-n\text{H}_2\text{O}]{ \text{R—CO} } \left[\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{—OC—} \\ \\ \text{C—OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{—} \end{array} \right]_n$ <p>ftalskābes anhidrāts</p> <p>gliftālsveķi</p> <p>Glicerīna trinitrāts ir spēcīga sprāgstviela. Ļoti eksplozīvs — detonē no trieciena vai karsēšanas. Ar nitroglicerīnu piesūcinot porānus materiālus (tālu, kokogli, koksnes milts), iegūst dinamitu. Šķīdinot nitroglicerīna nitrocelulozi, iegūst bezdūmu pulveri (A. Nobels, 1867). Gliftālsveķus izmanto laku, krāsu, līmju un linoleja ražošanā</p>

Glicerīns

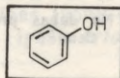


Pirmo reizi glicerīnu ieguva zviedru ķīmiķis K. Sēle (1779), sadalot taukus.

Glicerīns ir bezkrāsas, viskozs šķidrums ar saldu garšu un viršanas temperatūru 290 °C; bez smakas. Ļoti labi šķīst ūdenī un spirtā, nav toksisks.

Glicerīnu galvenokārt lieto sprāgstvielu un sintētisko sveķu ražošanai. Glicerīna higroskopiskās īpašības izmanto ādu apstrādē un tekstilrūpniecībā. Lieto arī ādu mīkstināšu kosmētisko līdzekļu pagatavošanai un pārtikas rūpniecībā dzērienu saldinašanai.

4.5. FENOLI



4.

Fenoli (arenoli) ir aromātisko ogļūdeņražu hidroksilatvasinājumi, kuru molekulā hidroksilgrupa pievienota tieši cikla oglekļa atomam.

4.5.1. NOMENKLATŪRA UN IZOMERIJA

Fenolu (arenolu) nosaukuma pamatā ir aromātiskā ogļūdeņraža (arēna) nosaukums ar izskaņu *-ols*. Numerāciju sāk no tā oglekļa atoma, kam pievienota hidroksilgrupa. Vienkāršākajiem fenoliem lieto triviālos nosaukumus.

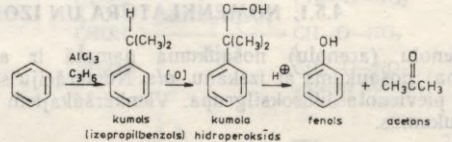
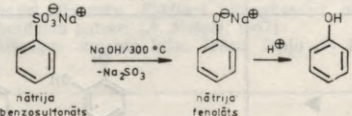
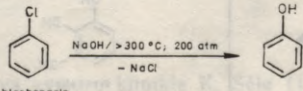
<p>Arenoli ▶</p>	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> <p>fenis</p> </div> <div style="text-align: center;"> <p>2-metilfenols [o-krezols]</p> </div> <div style="text-align: center;"> <p>3-metilfenols [m-krezols]</p> </div> <div style="text-align: center;"> <p>4-metilfenols [p-krezols]</p> </div> </div>
<p>Arēndioli ▶</p>	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> <p>pirokatehīns</p> </div> <div style="text-align: center;"> <p>rezorcīns</p> </div> <div style="text-align: center;"> <p>hidrahinons</p> </div> </div>
<p>Arēntrioli ▶</p>	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> <p>pirogallols</p> </div> <div style="text-align: center;"> <p>floroglucīns</p> </div> </div>

4.5.2. IEGŪŠANAS METODES

Fenolus iegūst no dabas produktiem, kā arī sintētiski. Plaši lietota sintētiskā metode ir izopropilbenzola oksidēšana, kā arī sulfoskābju sāļu un halogēnārēnu reakcijas.

4.14. tabula

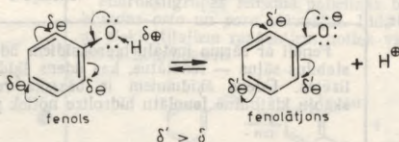
Fenolu iegūšanas metodes

<p>No dabas produktiem</p>	<p>Fenolu un tā homologus iegūst no akmeņogļu darvas, kā arī termiski pārstrādājot brūnogles, kūdru un koksnī. Darvas frakcijas apstrādājot ar sārmu, viegli veidojas fenolāti. Tos sadalot ar skābi, iegūst fenolus.</p>
<p>Kumola metode (R. Ūdris, P. Sergejevs, B. Kružalovs, 1949)</p>	<p>Izopropilbenzolu (kumolu) oksidējot ar gaisa skābekli, iegūst kumola hidroperoksīdu, kas sērskābes klātbūtnē veido fenolu un acetonu. Izopropilbenzols iegūstams arī no benzola un propēna.</p> <div style="text-align: center;">  <p style="text-align: center;"> <chem>c1ccccc1</chem> $\xrightarrow[\text{C}_3\text{H}_6]{\text{AlCl}_3}$ <chem>CC(C)c1ccccc1</chem> $\xrightarrow{[O]}$ <chem>CC(C)(OO)c1ccccc1</chem> $\xrightarrow{\text{H}^+}$ <chem>Oc1ccccc1</chem> $+$ <chem>CC(=O)C</chem> </p> <p style="text-align: center;"> kumols (izopropilbenzols) kumola hidroperoksīds fenols acetons </p> </div>
<p>Sulfoskābju sāļu sakausēšana ar sārmu</p>	$\text{ArSO}_3^-\text{Na}^+ \xrightarrow[\text{-Na}_2\text{SO}_3]{\text{NaOH}/t^\circ} \text{Ar-O}^-\text{Na}^+ \xrightarrow{\text{H}^+} \text{ArOH}$ <p>Arēnsulfoskābju sāļu sakausēšana ar sārmu ir vecākā fenolu sintēzes metode:</p> <div style="text-align: center;">  <p style="text-align: center;"> <chem>c1ccccc1S(=O)(=O)[O-].[Na+]</chem> $\xrightarrow[\text{-Na}_2\text{SO}_3]{\text{NaOH}/300^\circ\text{C}}$ <chem>Oc1ccccc1.[Na+]</chem> $\xrightarrow{\text{H}^+}$ <chem>Oc1ccccc1</chem> </p> <p style="text-align: center;"> nātrija benzosulfonāts nātrija fenolāts fenols </p> </div>
<p>Hlorbenzolu hidrolīze</p>	<p>Hlorbenzolu hidrolīzē līdz fenolam autoklāvā augstā temperatūrā zem spiediena; katalizators — uz alumīnija oksīda uzests vara oksīds un dzelzs.</p> <div style="text-align: center;">  <p style="text-align: center;"> <chem>Clc1ccccc1</chem> $\xrightarrow[\text{-NaCl}]{\text{NaOH}/300^\circ\text{C}, 200\text{ atm}}$ <chem>Oc1ccccc1</chem> </p> <p style="text-align: center;">hlorbenzols fenols</p> </div>

4.5.3. FIZIKĀLĀS IPASĪBAS

Fenoli ir bezkrāsas šķidrumi vai kristāliskas vielas ar raksturīgu smaržu, indīgi. Ūdenī šķīst maz, labi — spirtā, ēterī un benzolā. Fenoliem ir augstas viršanas temperatūras, kas liecina par spēcīgu starpmolekulāru asociāciju (sk. 4.15. tab.). Fenoli gaisā viegli oksidējas un kļūst tumši. Fenolus attīra, pārdestilējot ar ūdens tvaiku.

Arenolu hidroksilgrupas skābekļa atoma nedalītais p elektronu pāris mijiedarbojas ar benzola gredzena π elektronu sistēmu. Saite O—H fenolos tāpēc ir polārāka nekā spirtos. p - π elektronu mijiedarbības (konjugācijas) rezultātā palielinās cikla elektronu blīvums, it īpaši *orto* un *para* vietās, kas sekmē elektrofilās aizvietošanas reakcijas.

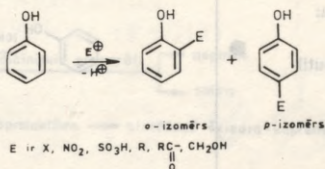
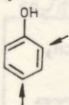


Elektronu blīvumam pārvietojoties no skābekļa atoma uz C—O saiti un ciklu, hidroksilgrupas ūdeņraža atoms iegūst lielāku pozitīvu daļlādiņu, kas atvieglo konjugēta fenolātijona izveidošanos. Līdz ar to fenoli ir daudz stiprākas skābes nekā alkanoli ($pK_{aR-OH}=15-18$, $pK_{aC_6H_5OH}=9,99$).

4.15. tabula

Fenolu fizikālās konstantes

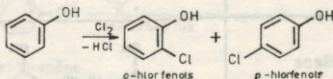
Formula	Nosaukums	Kuš. temp., °C	Virš. temp., °C	Blīvums, d_4^{20}
	Fenols	41,0	182	1,072
	<i>o</i> -krezols	30,0	191,5	1,046
	<i>m</i> -krezols	11,0	203	1,034
	<i>p</i> -krezols	36,0	202	1,035
	Hidrohinons	170,5	286	1,358
	α -naftols	96,0	288	1,224 (4 °C)

**Elektrofilās
aizvietošanas
reakcijas S_E**


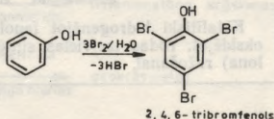
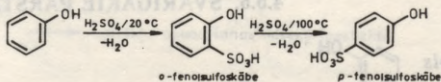
Hidroksilgrupas ietekmē palielinās benzola cikla elektronu blīvums *orto* un *para* stāvokļos. Līdz ar to fenolu reakcijas ar elektrofilajiem reaģentiem notiek vieglāk nekā ar benzolu un tā homolīgiem.

Halogenēšana

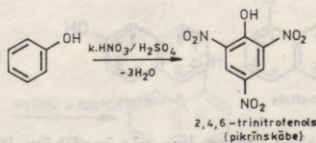
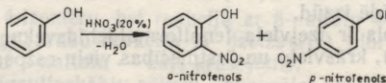
hlорēšana

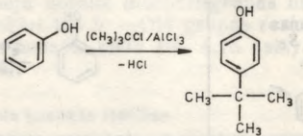
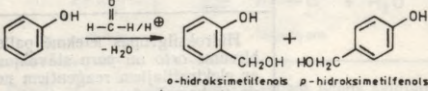
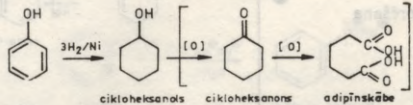


bromēšana



Sulfurēšana


Sulfurējot fenolu paaugstinātā temperatūrā ($\approx 100^\circ\text{C}$), tieši rodas *p*-fenolsulfoskābe.

Nitrēšana


<p>Alkilēšana:</p> <p>ar <i>terc</i>butil- hlorīdu</p>	 <p style="text-align: center;">4-<i>terc</i>-butilfenols</p>
<p>ar aldehīdiem un ketoniem</p>	 <p style="text-align: center;">o-hidroksimetilfenols p-hidroksimetilfenols</p> <p style="text-align: center;">paaugstinānā temperatūrā veidojas fenolformaldehīdsveki (sk. LMS)</p>
<p>Hidrogenēšana</p>	 <p style="text-align: center;">cikloheksanols cikloheksanons adipīnskābe</p> <p>Katalītiski hidrogenējot fenolu, iegūst cikloheksanolu. To oksidējot, rodas izejvielas sintētisko šķiedru (kaprona, neilona) ražošanai.</p>

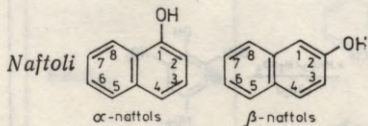
4.5.5. SVARIGĀKIE PĀRSTĀVJI

Fenols 

Fenols ir bezkrāsas kristāliska viela ar īpatnēju smaku. Gaisa klātbūtnē oksidējas (fenola kristāli kļūst sārti).

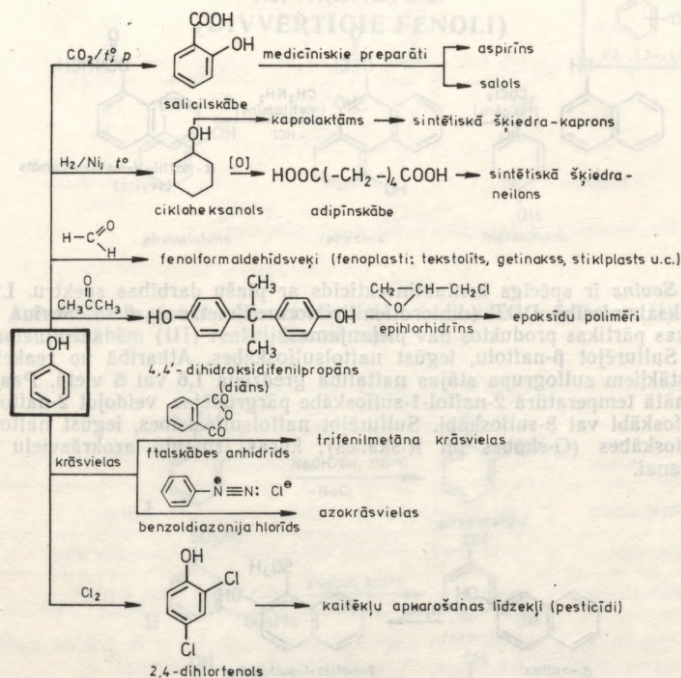
Fenols ar dzelzs(III) hlorīdu veido sarkanvioletu krāsojumu, kas stipri skābā vidē izzūd.

Fenols ir izejviela fenolformaldehīdsveku, ķīmisko šķiedru (kaprona, neilona), krāsvielu un ārstniecības vielu ražošanai (sk. 4.1. shēmu).



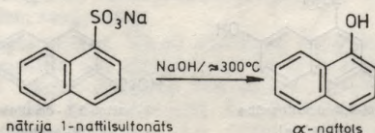
Kristāliskas vielas, kas pēc īpašībām līdzīgas fenoliem — tiem raksturīgas visas fenolu reakcijas. Reakcijās ar elektrofilajiem reagentiem

Fenola rūpnieciskā izmantošana

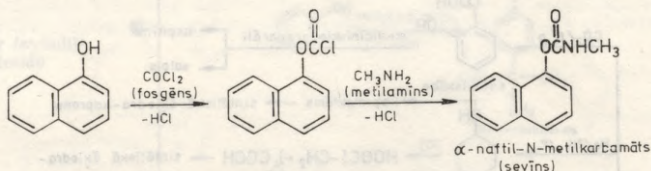


α -naftols veido galvenokārt 4-izomēru, bet reakcijā ar β -naftolu — 1-izomēru. Naftoliem ir raksturīga krāsu reakcija ar dzelzs(III) hlorīdu: ar α -naftolu rodas violets, bet ar β -naftolu — zaļš krāsojums.

Naftolus iegūst no naftalīnsulfoskābju sāļiem, sakausējot tos ar sārmu:

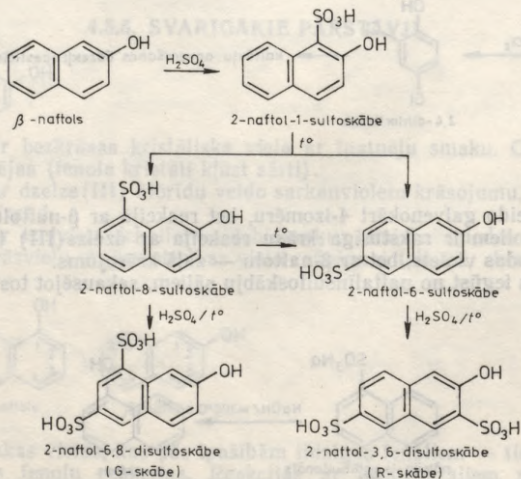


Naftolus plaši izmanto dažādu krāsvielu un insekticīdu sintēzei.

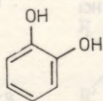
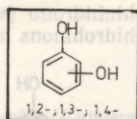


Sevīns ir spēcīgs kontaktinsekticīds ar plašu darbības spektru. Lieto lauksaimniecībā DDT (dihlordifeniltri-hlorometilmetāna) vietā. Sevina pāliekas pārtikas produktoš nav pieļaujamas.

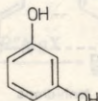
Sulfurējot β -naftolu, iegūst naftolsulfoskābes. Atkarībā no reakcijas apstākļiem sulfogrupa stājas naftalīna gredzenā 1,6 vai 8 vietā. Paaugstinātā temperatūrā 2-naftol-1-sulfoskābe pārgrupējas, veidojot 2-naftol-6-sulfoskābi vai 8-sulfoskābi. Sulfurējot naftolsulfoskābes, iegūst naftoldisulfoskābes (G-skābes un R-skābes), kuras izmanto azokrāsvielu ražošanai.



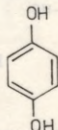
4.6. ARĒNDIOLI (DIVVĒRTĪGIE FENOĻI)



pirokatehīns

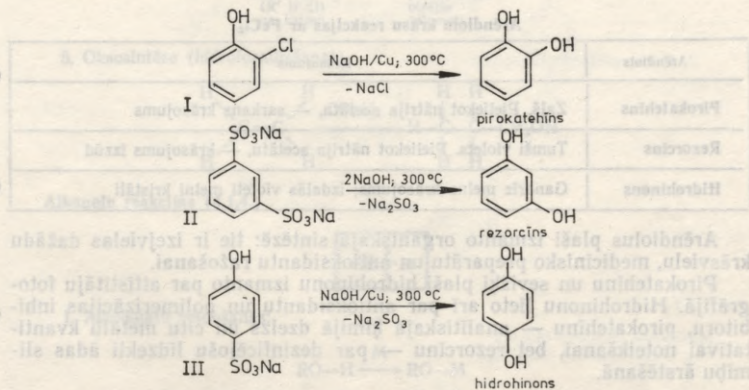


rezorcīns



hidrohinons

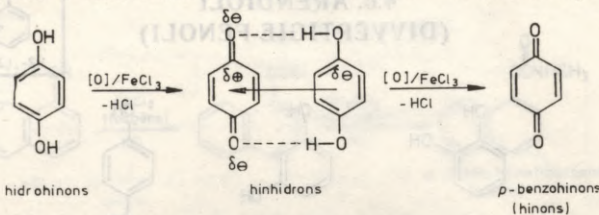
Arēndiolus iegūst no hlorfenoliem (I), benzoldisulfoskābēm (II) vai fenolsulfoskābēm (III) reakcijā ar sārnu:



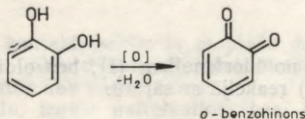
Arēndioliem piemīt vienvērtīgo fenolu īpašības. Atšķirībā no fenola arēndioliem ir spēcīgākas elektrondonorās īpašības. Viegli notiek reakcijas ar elektrofilajiem reaģentiem.

Arēndioli ir vājas skābes. Viegli oksidējas, tāpēc tie ir spēcīgi reducētāji. Izanto fotogrāfijā par attīstītājiem (reducē sudraba sāli par brīvu sudrabu). Sevišķi viegli oksidējas hidrohinons. Reakcijā ar dzelzi (III) hlorīda šķīdumu rodas *p*-benzohinons, kas ar hidrohinonu veido π kompleksu (donorakceptoru kompleksu vai lādiņa pārnese kompleksu) —

hinhidronu (violeti melni kristāli ar metālisku spīdumu). Šajā kompleksā hidrohinons ir elektron donors, bet *p*-benzohinons — elektronakceptors.



Pirokatehīns oksidējoties veido *o*-benzohinonu.



Arēndioliem ir raksturīgas krāsu reakcijas ar dzelzs (III) hlorīdu.

Arēndiolu krāsu reakcijas ar FeCl₃

Arēndiols	Krāsojums
Pirokatehīns	Zaļš. Pieliekot nātrija acetātu, — sarkans krāsojums
Rezorcīns	Tumši violets. Pieliekot nātrija acetātu, — krāsojums izzūd
Hidrohinons	Gandrīz melns krāsojums; izdalās violeti melni kristāli

Arēndiolus plaši izmanto organiskajā sintēzē: tie ir izejvielas dažādu krāsvielu, medicīnisko preparātu un antioksidantu ražošanai.

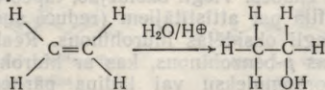
Pirokatehīnu un sevišķi plaši hidrohinonu izmanto par attīstītāju foto-grāfijā. Hidrohinonu lieto arī par antioksidantu un polimerizācijas inhibitoru, pirokatehīnu — analītiskajā ķīmijā dzelzs un citu metālu kvantitatīvai noteikšanai, bet rezorcīnu — par dezinficējošu līdzekli ādas slimību ārstēšanā.

4.7. PĀRSKATS PAR OGĻUDEŅRAZU HIDROKSILATVASINĀJUMIEM

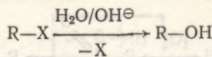
Spirti

legūšanas metodes (4.1.2.)

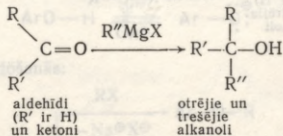
1. Alkēnu hidratācija:



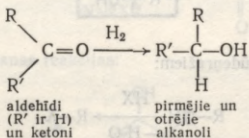
2. Halogēnalkāņu hidrolīze:



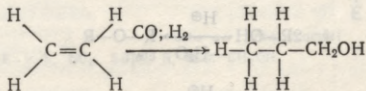
3. Karbonilsavienojumu reakcijas ar magnijorganiskiem savienojumiem (Grinjāra reaģentiem):



4. Karbonilsavienojumu hidrogenēšana:



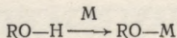
5. Oksosintēze (hidroformilēšana):



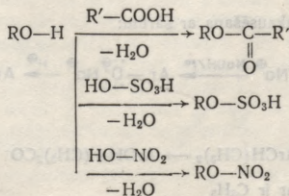
Alkanolu reakcijas (4.1.4.)



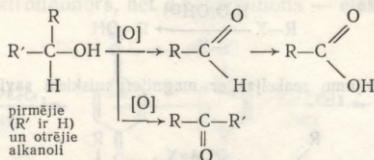
1. Alkoholātu veidošanās:



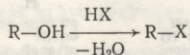
2. Esterificēšanas reakcijas:



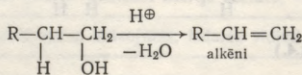
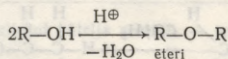
3. Oksidēšanas reakcijas:



1. Reakcijas ar halogēnūdeņražiem:



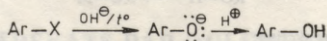
2. Dehidratēšanas reakcijas:



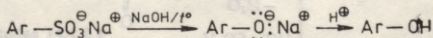
Fenoli

Iegūšanas metodes (4.5.2.)

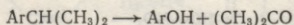
1. Halogēnārēnu hidrolīze:



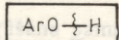
2. Sulfoškābju sāļu sakausēšana ar sārmu:



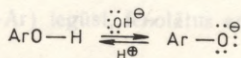
3. Kumola metode:



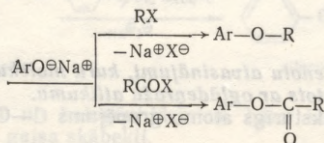
Fenolu reakcijas (4.5.4.)



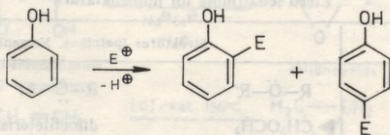
1. Fenolātu veidošanās:



2. Eteru un esteru veidošanās:



3. Elektrofīlās aizvietošanas reakcijas:



orto un para izomēri

E ir X, NO₂, SO₃H, R, RCO, CH₂OH




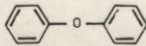



5. ĒTERI

Eteri ir spirtu un fenolu atvasinājumi, kuru molekulās hidroksilgrupas udeņraža atoms aizvietots ar ogļūdeņraža atlikumu.

Eteru molekulai raksturīgs atomu grupējums C—O—C (sk. 5.1. tab.).

5.1. tabula

Eteru iedalījums un nomenklatūra

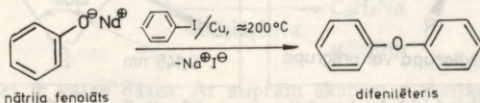
Iedalījums	Struktūras īpatnības. Nomenklatūra	
Dialkilēteri	$\text{R}-\ddot{\text{O}}-\text{R}'$ $\blacktriangleright \text{CH}_3\text{OCH}_3$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ $\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_5$	$\text{R}-\ddot{\text{O}}-\text{Ar}$ $\text{Ar}-\ddot{\text{O}}-\text{Ar}$ dimetilēteris (metoksimetāns, ja uzskata, ka savienojums satur alkoksigrupu RO—) dietilēteris (etoksietāns) etilmetilēteris (metoksietāns)
Alkilarilēteri		fenilmetilēteris (metoksibenzols, anizols)
Diariēteri		difenilēteris (difeniloksīds)
Cikliskie ēteri Epoksīdi (etilēnoksidī)	\blacktriangleright 	etilēnoksidis (oksirāns)
Dioksāni		1,4-dioksāns
Makrocikliskie ēteri (krauni)		[12] krauns-4

5.1. IEGŪŠANAS METODES

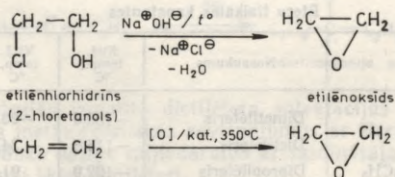
Dialkilēteru (R—O—R) iegūšana pamatojas uz alkanolu dehidratēšanas reakcijām vai alkoholātu alkilēšanas reakcijām (sk. 4.1.4.).

Alkilarilēterus (R—O—Ar) iegūst, alkilējot fenolātus ar halogēnalkāniem (sk. 4.5.4. nod.).

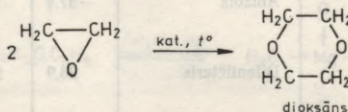
Diarilēterus (Ar—O—Ar) iegūst, fenolātus arilējot ar halogēnarēniem (F. Ulmanis, 1905):



Epoksīdus iegūst no halogēnhidrīniem bāzu klātienē vai katalitiski oksidējot alkēnus ar gaisa skābekli.



Dioksānu iegūst no etilēnglikola (sk. 4.10. tab.) vai etilēnoksidā.



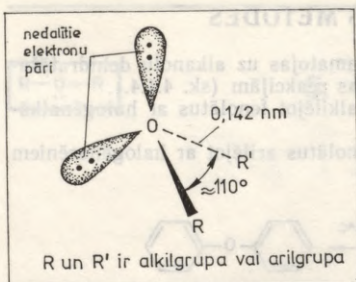
5.2. FIZIKĀLĀS IPASĪBAS

Dialkilēteri ir bezkrāsaini viegli gaistoši šķidrumi ar īpatnēju smaržu. Ēteru viršanas temperatūra ir ievērojami zemāka nekā attiecīgajiem spirtiem. Tas izskaidrojams ar to, ka starp ēteru molekulām nepastāv ūdeņraža saites, kas raksturīgas spirtu molekulām (sk. 4.1.3.).

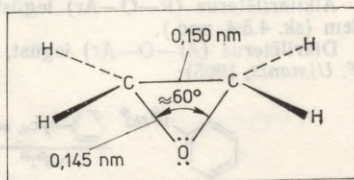
Valences leņķis ēteros tuvs tetraedriskam leņķim (sk. 5.1. att.).

Alkilarilēteri un *diarilēteri* ir bezkrāsas kristālisks vielas vai šķidrums. Savienojumiem nereti ir patikama aromātiska smarža. Alkilarilēteri un diarilēteri ir ar augstām viršanas temperatūrām.

Epoksīdi ir gāzes vai šķidrums, kas ļoti šķīst ūdenī. Molekulu telpiskās struktūras pamatā ir regulārs trīsstūris ar stipri deformētiem valences leņķiem (sk. 5.2. att.).



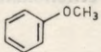
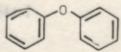
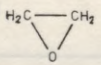
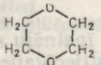
5.1. att. Eteru tetraedriskā konfigurācija ar elektronu pāriem sp^3 hibridizētājās orbitālēs.



5.2. att. C—C un C—O saišu garumi etilēnoksīda molekulā.

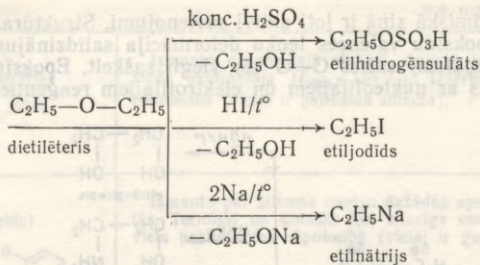
5.2. tabula

Eteru fizikālās konstantes

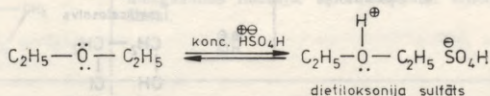
Formula	Nosaukums	Kuś. temp., °C	Virś. temp., °C	Blīvums d_4^{20}
CH_3OCH_3	Dimetilēteris	-138,5	-23,7	—
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$	Dietilēteris	-116,3	34,6	0,714
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	Dipropilēteris	-122,0	91,0	0,736
$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	Metilcelosols	—	124,3	0,966
	Anizols	-37,4	155,0	0,994
	Difenilēteris	26,9	259,0	1,072
	Etilēnoksīds	-112,0	10,7	0,890 (5 °C)
	Dioksāns	11,8	101,4	1,035

5.3. ĶĪMISKĀS ĪPAŠĪBAS

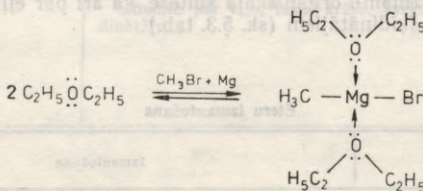
Dialkilēteriem piemīt neliela ķīmiskā aktivitāte. Tie nehidrolizējas, ir inerti reakcijās ar atšķaidītām minerālskābēm un metālisko nātriju. Eteru saiti C—O var sašķelt ar koncentrētu sērskābi, jodūdeņražskābi vai ar metālisko nātriju paaugstinātā temperatūrā.



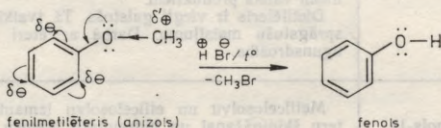
Dialkilēteri ir vājas bāzes. Ar stiprām skābēm reakcijas sākumā notiek protonēšanās — protona pievienošanās skābekļa atoma nedalītam elektronu pārim un veidojas oksonija katjons.



Grinžāra reakcijās izmanto dietilētera solvatācijas spēju, t. i., spēju veidot solvatētus metālorganiskos savienojumus ar ētera molekulām (*solvatācija* — izšķīdušo daļiņu mijiedarbība ar šķīdinātāja molekulām). Solvatētie savienojumi šķīst dietilēterī.

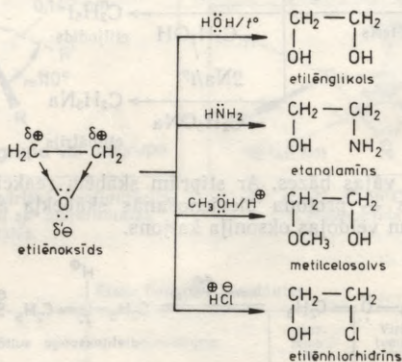


Alkilarilēterus izdodas samērā viegli sašķelt ar skābēm. Elektronu blīvums arēna sistēmā palielināts *orto* un *para* vietās.



Alkilarilēteriem bāziskums ir mazāks nekā dialkilēteriem. Skābekļa atoma protonēšanās ētera molekulā notiek tikai ar stiprām skābēm (HI un HBr). Diarilēteri arī ar stiprām skābēm praktiski neprotonējas.

Epoksīdi ķīmiskā ziņā ir ļoti aktīvi savienojumi. Struktūras lielo spriegumu dēļ (epoksīdu valences leņķu deformācija salīdzinājumā ar tetraedriskajiem leņķiem) saites C—O var viegli sašķelt. Epoksīdiem raksturīgas reakcijas ar nukleofilajiem un elektrofilajiem reaģentiem.




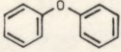

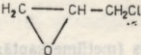

5.4. SVARĪGĀKIE PĀRSTĀVJI

Ēterus plaši izmanto organiskajā sintēzē, kā arī par eļļu, tauku, sveķu un citu produktu šķīdinātājiem (sk. 5.3. tab.).

5.3. tabula

Ēteru izmantošana

Nosaukums, formula	Izmantošana
Dietilēteris $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$	Ļoti labi šķīdina taukus, sveķus, darvu un vasku. Lieto par reakcijas vidi, iegūstot metālorganiskos savienojumus, kā arī organisko vielu ekstrahēšanai no augu un dzīvnieku valsts produktiem. Dietilēteris ir viegli gaistošs. Tā tvaini ar gaisu veido sprāgstošu maisījumu. Darbā ar ēteri stingri jāievēro ugunsdrošība.
Metilcelosolvs (2-metoksietanols-1) $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ Etilcelosolvs (2-etoksietanols-1) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	Metilcelosolvu un etilcelosolvu izmanto celulozes esteri šķīdināšanai un hidraulisko bremžu šķīduma ražošanai.


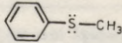
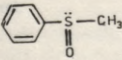
<p>Anizols (fenilmetilēteris)</p> 	<p>Izmanto organiskajā sintēzē. Augstā temperatūrā virsosts šķīdinātājs ($t_{vir3} = 155\text{ }^{\circ}\text{C}$). Izejviela parfimērijas rūpniecībā (vielai ir patīkama smarža).</p>
<p>Difenilēteris (difeniloksīds)</p> 	<p>Izmanto par siltuma nesēju dažādās apsildīšanas iekārtās. Termiski un ķīmiski ļoti izturīgs savienojums. Izejviela parfimērijas rūpniecībā (vielai ir ģerāniju smarža).</p>
<p>Etilēnoksis</p> 	<p>Plaši izmanto organiskajā sintēzē, kā arī sintētisko mazgāšanas līdzekļu, šķīdinātāju un etilēnglikola iegūšanai.</p>
<p>Epihlorhidrīns</p> 	<p>Ķīmiski ļoti aktīvs savienojums, līdzīgs etilēnoksidam. Izmanto organiskajā sintēzē un epoksīdsveķu iegūšanai (sk. LMS).</p>
<p>Dioksāns</p> 	<p>Izmanto par eļļu, laku, krāsu, sveķu un kaučuka šķīdinātāju.</p>

6. OGLŪDENĀŽU SĒRA ATVASINĀJUMI

Sērorganiskie savienojumi ir ogļūdeņražu atvasinājumi, kuru molekulās ir saite C—S.

6.1. tabula

Sērorganisko savienojumu iedalījums un nomenklatūra

Iedalījums	Struktūras īpatnības. Nomenklatūra	
Tioli (tiospirti, tiofenoli)	$R-\ddot{S}H$	$Ar-\ddot{S}H$
	▶ $CH_3-\ddot{S}H$	metāntiols (metilmerkaptāns)
	$CH_3CH_2-\ddot{S}H$	etāntiols (etilmerkaptāns)
		tiofenols (merkaptobenzols)
Sulfidi (tioēteri)	$R-\ddot{S}-R'$	$R-\ddot{S}-Ar$
	▶ $C_2H_5-\ddot{S}-C_2H_5$	dietiilsulfids
		metilfenilsulfids
Sulfoksīdi	$R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{S}-R'$	$R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{S}-Ar$
	▶ $CH_3-\overset{\overset{O}{\parallel}}{S}-CH_3$	dimetilsulfoksīds
		metilfenilsulfoksīds

Iedalljums	Struktūras Ipatnības, Nomenklatūra
Sulfoni	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{S}-\text{R}' \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ <p>► $\text{CH}_3-\text{SO}_2-\text{CH}_3$ dimetilsulfons</p> $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{S}-\text{CH}_3 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ <p>fenilmetilsulfons</p>
Sulfoskābes un to funkcionālie atvasinājumi	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{S}-\text{OH} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{S}-\text{X}, \text{X ir Cl, NH}_2 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ <p>► $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{S}-\text{OH} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ metānsulfoskābe</p> $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{S}-\text{OH} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ <p>benzolsulfoskābe</p> $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{S}-\text{Cl} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ <p>benzolsulfohlorīds (benzolsulfonilhlorīds)</p>

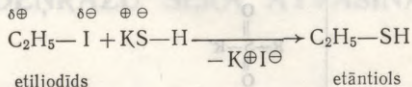
6.1. TIOLI UN SULFIDI

Tioli un sulfīdi atvasināmi no sērūdeņraža, aizvietojojot tā molekulās vienu vai abus ūdeņraža atomus ar ogļūdeņraža atlikumu.

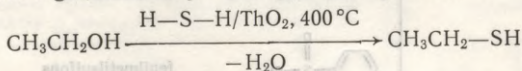
$\begin{array}{c} \text{H}-\ddot{\text{S}}-\text{H} \\ \vdots \\ \text{H} \end{array}$ <p>sērūdeņradis</p>	$\begin{array}{c} \text{R}-\ddot{\text{S}}-\text{H} \\ \vdots \\ \text{H} \end{array}$ <p>tiols (tiospirts)</p>	$\begin{array}{c} \text{R}-\ddot{\text{S}}-\text{R}' \\ \vdots \\ \text{R}'' \end{array}$ <p>sulfīds (tioēteris)</p>
--	---	--

6.1.1. IEGŪŠANAS METODES

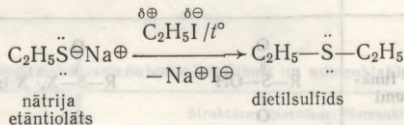
Tiolus iegūst, alkilējot sērūdeņradi vai nātrija (kālija) hidrogēnsulfīdu.



Tiolus var iegūt, arī alkilējot sērūdeņradi ar spirtiem.



Sulfīdus iegūst, alkilējot (arilējot) tiolātus.




6.1.2. FIZIKĀLĀS IPASĪBAS

Tioli ir bezkrāsaini šķidrums ar ļoti nepatīkamu smaku, kas sajūtama jau tad, kad šī viela ir visai niecīgā daudzumā. Metāntiols smaka gaisā sajūtama pat atšķaidījumā 1 : 4 · 10⁹.

Tiolu viršanas temperatūras ir zemākas par attiecīgo hidroksilsavienojumu (spirtu, fenolu) viršanas temperatūrām (sk. 6.2. tab.). Šī parādība izskaidrojama ar tiolu vājāku starpmolekulāro iedarbību — asociāciju (sk. 4.1.3.).

6.2. tabula

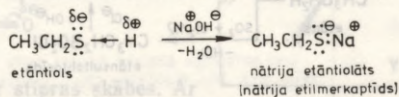
Tiolu un sulfīdu fizikālās konstantes

Formula	Nosaukums	Kuš. temp., °C	Virš. temp., °C	Blīvums d ₄ ²⁰
CH ₃ SH	Metāntiols	-123,1	7,6	0,868
CH ₃ CH ₂ SH	Etāntiols	-121,0	34,7	0,840
 SH	Tiofenols	—	169,0	1,078
CH ₃ -S-CH ₃	Dimetilsulfīds	-83,2	38,0	0,846
C ₂ H ₅ -S-C ₂ H ₅	Dietilsulfīds	-102,1	92,0	0,837
C ₃ H ₇ -S-C ₃ H ₇	Dipropilsulfīds	-101,9	142,0	0,814 (17 °C)

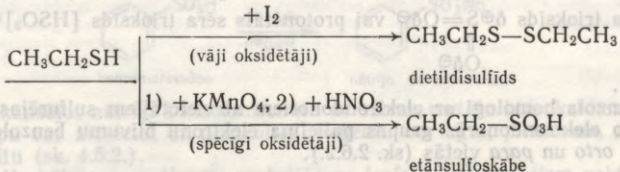
Sulfidi ir bezkrāsaini šķidrums ar nepatīkamu smaku, ūdenī nešķīst. Sulfīdu viršanas temperatūras ir augstākas par attiecīgo ēteru viršanas temperatūrām.

6.1.3. ĶĪMISKĀS ĪPAŠĪBAS

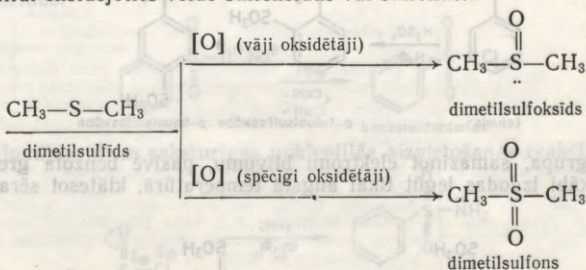
Tioliem piemīt stiprākas skābās īpašības nekā hidroksilsavienojumiem. Tioli šķīst sārmos, veidojot stabilus sāļus — tiolātus (merkaptīdus).



Tioli viegli oksidējas. Lietojot vājus oksidētājus, rodas disulfīdi. Spēcīgi oksidētāji tiolus oksidē par sulfoskābēm.



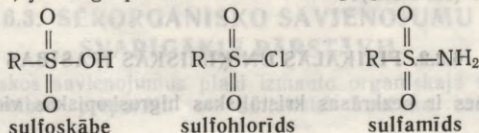
Sulfīdi oksidējoties veido sulfoksīdus vai sulfonus.



6.2. SULFOSKĀBES

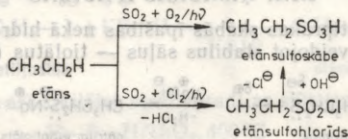
Sulfoskābes ir ogļūdeņražu atvasinājumi, kuru molekulās ūdeņraža atoms aizvietots ar sulfogrupu ($-\text{SO}_3\text{H}$).

Ja sulfoskābes molekulā hidroksilgrupu aizvieto ar hloru, iegūst sulfohlorīdus, bet, ja šo grupu aizvieto ar aminogrupu, — amīdus.



6.2.1. IEGŪŠANAS METODES

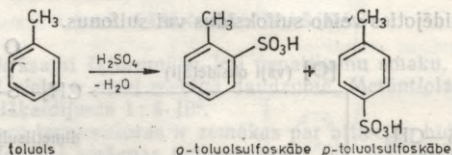
Alkānsulfoskābju iegūšanai izmanto sulfooksidēšanas un sulfochlorēšanas reakcijas (sk. 2.1.4.).



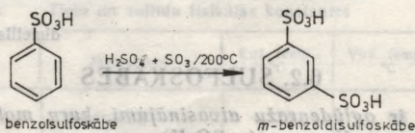
Arēnsulfoskābes iegūst, tieši sulfurējot arēnus. Elektrofilais reagents ir sēra trioksīds $\delta^\oplus\text{S}=\text{O}\delta^\ominus$ vai protonētais sēra trioksīds $[\text{HSO}_3]^\oplus$ (sk.

2.6.3.).

Benzola homologi ar elektrondonoriem aizvietotajiem sulfurējas vieglāk, jo elektrondonoras grupas palielina elektronu blīvumu benzola gredzena *orto* un *para* vietās (sk. 2.6.2.).



Sulfogrupa, samazinot elektronu blīvumu, pasivē benzola gredzenu. Disulfoskābi izdodas iegūt tikai augstā temperatūrā, kļātesot sēra trioksīdam.



Sulfurējot naftalīnu, atkarībā no reakcijas temperatūras veidojas α vai β izomēri (sk. 2.6.3.).

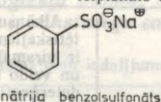
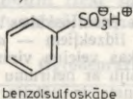
6.2.2. FIZIKĀLĀS UN ĶĪMISKĀS IPASĪBAS

Sulfoskābes ir bezkrāsas kristāliskas higroskopiskas vielas, kas labi šķīst ūdenī.

Sulfoskābju un to atvasinājumu molekulās ļeņķi starp saitēm tuvi tetraedriskajam valences lēņķim (sk. 6.1. att.). Saišu S=O dipolmomenti liecina, ka tās ir stipri polāras dubultsaites.

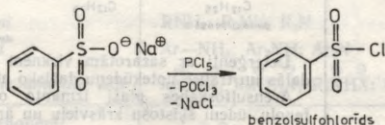


Sulfoskābes ir stipras skābes. Ar sārnu metālu hidroksīdiem tās veido sāļus (sulfonātus).

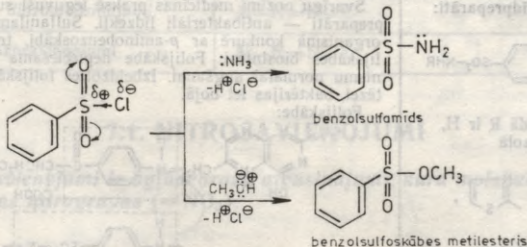


Sakausējot nātrija benzolsulfonātu ar sārnu metālu hidroksīdiem, sulfogrupu var aizvietot ar nukleofilo reagentu un iegūt, piemēram, nātrija fenolātu (sk. 4.5.2.).

Sulfoskābes un sulfonāti reakcijās ar fosfora halogenīdiem veido sulfonilhlorīdus.

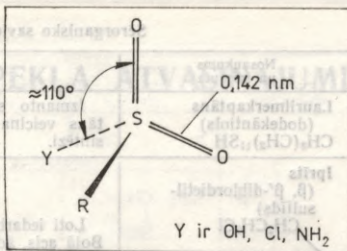


Sulfonilhlorīdiem raksturīgas nukleofilās aizvietošanas reakcijas.



6.3. SĒRORGANISKO SAVIENOJUMU SVARĪGĀKIE PĀRSTĀVJI

Sērorganiskos savienojumus plaši izmanto organiskajā sintezē krāsvielu, ārstniecības preparātu un sintētiskā kaučuka ražošanai (sk. 6.3. tab.).



6.1. att. Sulfoskābju un to atvasinājumu telpiskais attēlojums.

Sērorganisko savienojumu izmantošana

Nosaukums un formula	Izmantošana
Laurilmercaptāns (dodekāntiols) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SH}$	Izmanto sintētiskā kaučuka ražošanai. Laurilmercaptāns veicina noteiktas polimerizācijas pakāpes kaučuka sintēzi.
Iprīts (β , β' -dihlordietil-sulfīds) $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} \\ \\ \text{S} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} \end{array}$	Ļoti iedarbīga ķīmiskā kaujas viela ar sinepju smaržu. Bojā acis, ādu, elpošanas ceļus, plaušas.
Alkān(arēn) sulfoskābes $\text{R}-\text{SO}_3\text{H}$ $\text{Ar}-\text{SO}_3\text{H}$ Deterģenti	<p>Alkānsulfoskābes un arēnsulfoskābes izmanto par sintētiskajiem mazgāšanas līdzekļiem — <i>deterģentiem</i>. Tās ir virsmaktīvas vielas, kas veicina virsmas slāpinašanos un veido noturīgu emulsiju ar netīrumu daļiņām. Daudzu deterģentu pamatkomponents ir nātrija dodecilbenzolsulfonāts.</p> <div style="text-align: center;"> <p style="text-align: center;"> $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ $\xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}^+}$ $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ $\xrightarrow{\text{NaOH}} \text{C}_{12}\text{H}_{25}$ dodecilbenzols nātrija dodecilbenzolsulfonāts </p> </div> <p>Deterģenti ar sazarotām virknēm grūti bioloģiski sadalās un traucē notekūdeņu dabisko attīrīšanās procesu. Arēnsulfoskābes plaši izmanto organiskajā sintēzē: fenolu, ūdenī šķīstošu krāsvielu un ārstniecības preparātu ražošanai.</p>
Sulfanilamidpreparāti: $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{NHR}$ streptocidā R ir H, norsulfazolā R ir sulfadimetoksīnā R ir	<p>Svarīgu nozīmi medicīnas praksē ieguvuši sulfanilamidpreparāti — antibakteriāli līdzekļi. Sulfanilamidpreparāti organismā konkurē ar <i>p</i>-aminobenzoskābi, traucējot folijskābes biosintēzi. Folijskābe nepieciešama mikroorganismu normālai augšanai. Izbeidzoties folijskābes biosintēzei, baktērijas iet bojā.</p> <p>Folijskābe:</p> <div style="text-align: center;"> </div> <p><i>p</i>-aminobenzoskābes viela stājas sulfanilskābes amīds vai tā atvasinājumi. Folijskābe nav tikai mikroorganismu augšanas faktors, bet arī cilvēka organismam nepieciešams vitamīns (Bc). Nepietiekams folijskābes daudzums rada mazasinību.</p>

7. OĢĻŪDENĀŽU SLĀPEKĻA ATVASINĀJUMI

Slāpekļa atomam tieši saistoties ar oglekļa atomu, veidojas oĢļūdenāžu slāpekļa atvasinājumi; to molekulās ir raksturīga saite C—N.

OĢļūdenāžu slāpekļa atvasinājumu iedalījums

Iedalījums	Struktūra
Nitrosavienojumi: <i>nitroalkāni</i> <i>nitroarēni</i>	R—NO ₂ Ar—NO ₂
Amini: <i>alkilamini</i> <i>arilamini</i> <i>aizvietotie amonija sāļi</i>	RNH ₂ ; R ₂ NH; R ₃ N Ar—NH ₂ ; Ar ₂ NH; Ar ₃ N R [⊕] NH ₃ X [⊖] ; R ₂ N [⊕] H ₂ X [⊖] ; R ₃ N [⊕] HX [⊖] ; R ₄ N [⊕] X [⊖]
Diazosavienojumi: <i>diazonija sāļi</i> <i>diazoatvasinājumi</i>	Ar—N ₂ [⊕] X [⊖] Ar—N=N—X
Azosavienojumi	Ar—N=N—Ar

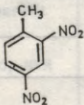
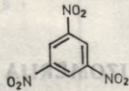
7.1. NITROSAVIENOJUMI

Nitrosavienojumi ir oĢļūdenāžu atvasinājumi, kuru molekulās ir viena vai vairākas nitrogrupas (—NO₂).

7.1.1. NOMENKLATŪRA UN IZOMERIJA

Nitrosavienojumu nosaukuma pamatā ir oĢļūdenāža nosaukums. Pirms alkāna nosaukuma ar ciparu un vārdu «nitro» apzīmē nitrogrupas atrašanās vietu molekulā. Aromātisko nitrosavienojumu nosaukumus atvasina no attiecīgo aromātisko oĢļūdenāžu nosaukumiem (sk. 7.1. tab.).

Nitrosavienojumu nomenklatūra

Savienojuma formula un nosaukums	Aizvietotāju atrašanās vieta	Vienādu aizvietotāju skaits	Aizvietotāju nosaukums	Ogļūdeņraža nosaukums
▶	2		nitro	propāns
	$\text{CH}_3\text{—CH—CH}_3$ NO_2		2-nitropropāns	
▶	2,3	di	nitro metil	butāns
	$\text{CH}_3\text{—CH—C—CH}_3$ CH_3 CH_3 NO_2		2,3-dimetil-2-nitrobutāns	
▶	1,3	di	nitro	butāns
	$\text{CH}_3\text{—CH—CH}_2\text{CH}_2\text{NO}_2$ NO_2		1,3-dinitrobutāns	
▶	2,4	di	nitro	toluols
			2,4-dinitrotoluols	
▶	1,3,5	tri	nitro	benzols
			1,3,5-trinitrobenzols	

Atkarībā no nitrogrupas saistības alkānu molekulā izšķir pirmējos (I), otrējos (II) un trešējos (III) nitrosavienojumus.

Nitroalkānu izomērija

$\text{R}-\text{CH}_2-\text{NO}_2 \quad (\text{I})$ <p style="text-align: center;"><i>pirmējie</i> nitrosavienojumi</p> $\text{R}-\text{CH}-\text{NO}_2 \quad (\text{II})$ <p style="text-align: center;"> R <i>otrējie</i> nitrosavienojumi</p> $\text{R}-\text{C}-\text{NO}_2 \quad (\text{III})$ <p style="text-align: center;"> R <i>trešējie</i> nitrosavienojumi</p>	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NO}_2$ <p style="text-align: center;">1-nitrobutāns</p> $\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3$ <p style="text-align: center;"> NO₂ 2-nitrobutāns</p> $\text{CH}_3-\text{C}-\text{NO}_2$ <p style="text-align: center;"> CH₃ 2-metil-2-nitropropāns</p>
--	---

7.1.2. NITROALKĀNI



Iegūšanas metodes. Rūpniecībā nitroalkānus iegūst, tieši nitrējot alkānus šķidrā vai gāzes fāzē. Nitrējot šķidrā fāzē, reakcijas apstākļi atkarīgi no alkāna molekulas uzbūves. Nitrējot gāzes fāzē, daļēji satrūkst saites C—C un rodas dažādi nitrosavienojumi.

7.

7.2. tabula

Nitroalkānu iegūšanas metodes

Akānu nitrēšana	$\text{R}-\text{H} \xrightarrow{\text{HO}-\text{NO}_2/t^\circ} \text{R}-\text{NO}_2$
Nitrēšana šķidrā fāzē	<p>R—H reaģētspēja: trešējie > otrējie > pirmējie</p> <p>Alkānu nitrēšanu šķidrā fāzē (<i>M. Konovalovs</i>, 1888) veic ar atšķaidītu slāpekļskābi paaugstinātā temperatūrā aizkausētās stikla ampulās. Visvieglāk nitrējas trešējais oglekļa atoms:</p> $\begin{array}{ccc} \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 \\ & & \\ \text{CH}_3-\text{CH} & \xrightarrow{\text{HO}-\text{NO}_2/\approx 150^\circ\text{C}} & \text{CH}_3-\text{C}-\text{NO}_2 \\ & & \\ \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 \\ \text{2-metilpropāns} & & \text{2-nitro-2-metilpropāns} \end{array}$
Nitrēšana gāzes fāzē	<p>Nitrēšanu gāzes fāzē (<i>H. Hess</i>, 1930) veic ar atšķaidītu slāpekļskābi. Reakcijā rodas nitroalkānu maisījums.</p> $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3 \xrightarrow{\text{HNO}_3/420^\circ\text{C}; \approx 1,5 \text{ s}} \begin{array}{l} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NO}_2 \text{ (32\%)} \\ \text{1-nitropropāns} \\ \text{CH}_3\text{CHCH}_3 \text{ (33\%)} \\ \text{2-nitropropāns} \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_2 \text{ (26\%)} \\ \text{nitroetāns} \\ \text{CH}_3\text{NO}_2 \text{ (9\%)} \\ \text{nitrometāns} \end{array}$



	Alkānu nitrēšana ar atšķaidītu slāpekļskābi notiek pēc brīvo radikāļu mehānisma (sk. 2.7. tab.). Alkānu tiešo nitrēšanu plaši izmanto rūpniecībā.
Nitrītu alkilēšana	$\delta^{\oplus} \quad \delta^{\ominus} \quad M^{\oplus}NO_2^{\ominus}$ $R-X \xrightarrow{-M^{\oplus}X^{\ominus}} R-NO_2$ <p>M ir Ag, Na, K</p> <p>Alkilējot sudraba, nātrija vai arī kālija nitrītus ar halogēnalkāniem, iegūst nitroalkānus:</p> $CH_3CH_2I \xrightarrow[AgI]{AgNO_2} CH_3CH_2NO_2$ <p>etiljodīds nitroetāns</p>

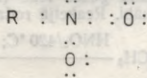
Fizikālās īpašības. Nitroalkāni ir bezkrāsas vai viegli iedzelteni šķīdumi ar vāju raksturīgu smaržu. Savienojumi nedaudz šķīst ūdenī (sk. 7.3. tab.).

7.3. tabula

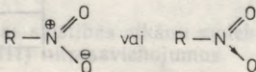
Nitroalkānu fizikālās konstantes

Formula	Nosaukums	Kuš. temp., °C	Virš. temp., °C	Blīvums d_4^{20}
CH ₃ NO ₂	Nitrometāns	-28,6	101,2	1,138
CH ₃ CH ₂ NO ₂	Nitroetāns	-89,5	114,1	1,050
CH ₃ CH ₂ CH ₂ NO ₂	1-nitropropāns	-104	131,2	1,001
CH ₃ CHCH ₃ NO ₂	2-nitropropāns	-91,3	120,3	0,998

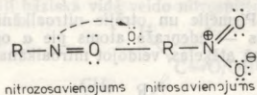
Nitrogrupas elektronstruktūru atbilstoši oktetu teorijai var attēlot šādi:



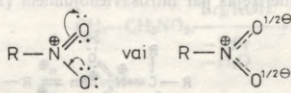
Pareizāk NO₂ grupas struktūru attēlo formula, kurā viens skābekļa atoms ar slāpekļa atomu veido divkāršo, bet otrs — semipolāro saiti:



Semipolārās saites (sk. 1.1.1.) izveidošanos uzskatāmi parāda nitrozosavienojumu oksidēšanās:

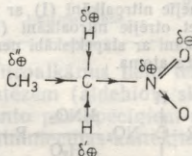


Slāpekļa atoms, būdams donors (atdod vienu elektronu skābekļa atomam), iegūst pozitīvu lādiņu, bet skābeklis, būdams akceptors, — negatīvu lādiņu. Nitrogrupa ir konjugēta sistēma, un elektronu blīvums starp abām N—O saitēm ir izlīdzināts:

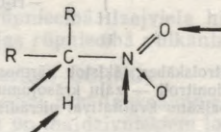


Nitroalkāni ir stipri polāri savienojumi, to dipolmomenti sasniedz 3,5—3,7 D. Grupas R—NO₂ infrasarkanā absorbcijas spektru raksturīgās valences svārstības ir rajonā 1375—1580 cm⁻¹; absorbcijas intensitāte ļoti liela.

Ķīmiskās īpašības. Nitroalkānu ķīmiskās īpašības nosaka nitrogrupas spēcīgās elektronakceptorās īpašības. Nitrogrupas izraisītā elektronu nobīde izplatās arī uz blakus esošajām saitēm un atomiem:



Nitroalkānu ķīmiskajās pārvērtībās tādejādi piedalās vairāki reakciju centri (sk. 7.4. tab.):



Nitroalkānu reakcijas

Acinitroalkānu un sāļu veidošanās	<p>Pirmējie un otrējie nitroalkāni (I) uzrāda skābes īpašības — ūdeņraža atoms pie α oglekļa atoma sārnu iedarbībā atšķējas, veidojot nitroalkāna anjonu (II):</p> $\begin{array}{ccc} \text{R} & & \text{R} \\ & & \\ \text{R}-\text{C}-\text{NO}_2 & \xrightarrow[\text{-H}_2\text{O}]{\text{NaOH}} & \text{R}-\text{C}-\text{NO}_2\text{Na}^\oplus \\ & & \\ \text{H} & & \ominus \\ \text{I} & & \text{II} \end{array}$ <p>Nitroalkānu sāļi ir stabili, bezkrāsas vai iedzelteni savienojumi. Ja sāļu ūdens šķīdumus paskābina, veidojas acinitroforma (III). Acinitroalkāni ir stipras skābes, kas izomerizējas par nitrosavienojumiem (IV):</p>
Nitronskābes	$\begin{array}{ccc} \text{R} & & \text{R} \\ & & \\ \text{R}-\text{C}=\text{N}^\oplus & \rightleftharpoons & \text{R}-\text{C}=\text{N}^\oplus \\ & & \\ \text{O}^\ominus & & \text{O}^\ominus \\ \text{II} & & \text{III} \end{array}$ <p style="text-align: center;">aci-nitroforma</p> $\begin{array}{ccc} \text{R} & & \text{R} \\ & & \\ \text{R}-\text{C}=\text{N}^\oplus & \xrightarrow[\text{-H}^\oplus]{\text{H}^\oplus} & \text{R}-\text{C}-\text{N}^\oplus \\ & & \\ \text{O}^\ominus & & \text{O} \\ \text{IV} & & \text{IV} \end{array}$ <p style="text-align: center;">nitrosavienojums</p>
Elektrofilās aizvietošanas reakcijas Nitronskābes un pseidonitroli	<p>Pirmējie nitroalkāni (I) ar slāpekļpaskābi veido nitronskābes, bet otrējie nitroalkāni (II) — pseidonitrolus. Trešējie nitroalkāni ar slāpekļskābi nereaģē, jo molekulā nav kustīga ūdeņraža atoma.</p> $\begin{array}{ccc} \text{H} & & \text{H} & & \text{H} \\ & & & & \\ \text{R}-\text{C}-\text{NO}_2 & \xrightarrow[\text{-H}_2\text{O}]{\text{HNO}_2} & \text{R}-\text{C}-\text{NO}_2 & \rightarrow & \text{R}-\text{C}-\text{NO}_2 \\ & & & & \\ \text{H} & & \text{N}=\text{O} & & \text{N}-\text{OH} \\ \text{I} & & & & \text{nitronskābes} \end{array}$ $\begin{array}{ccc} \text{R} & & \text{R} \\ & & \\ \text{R}-\text{C}-\text{NO}_2 & \xrightarrow[\text{-H}_2\text{O}]{\text{HNO}_2} & \text{R}-\text{C}-\text{NO}_2 \\ & & \\ \text{H} & & \text{N}=\text{O} \\ \text{II} & & \text{pseidonitrols} \end{array}$ <p>Nitronskābes, šķīstot sārmos, veido sarkanu krāsojumu, pseidonitroli — zaļu krāsojumu. Šīs krāsu reakcijas izmanto nitroalkānu kvalitatīvai pierādīšanai.</p>

<p>Nitrospirti</p> <p>●</p>	<p>Pirmējie un otrējie nitroalkāni reakcijās ar aldehīdiem vāji bāziskā vidē veido nitrospirtus:</p> $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}=\text{O}/\text{OH}^{\ominus} \\ \\ \text{H} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{NO}_2 \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{NO}_2 \end{array}$ <p>2-nitropropāns 2-metil-2-nitropropanols-1</p>
<p>α-halogēnnitroalkāni</p> <p>●</p>	<p>Halogēnējot pirmējos un otrējos nitroalkānus, iegūst α-halogēnnitroalkānus:</p> $\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{NO}_2 \xrightarrow[\text{-KBr, -H}_2\text{O}]{\text{Br}_2/\text{KOH}} \begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{NO}_2 \\ \\ \text{Br} \end{array}$ <p>nitroetāns 1-brom-1-nitroetāns</p>
<p>Pārgrupēšanās reakcija</p> <p>●</p>	<p>Pirmējos nitroalkānus karsējot ar 85% sērskābi, iegūst karbonskābi un hidroksilamīnu:</p> $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_2 \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}; t^{\circ}} \begin{array}{c} \text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_2\text{OH} \\ \text{etiķskābe} \quad \text{hidroksilamīns} \end{array}$ <p>So reakciju izmanto hidroksilamīna rūpnieciskai iegūšanai</p>
<p>Nitroalkānu reducēšana</p> <p>●</p>	<p>Nitroalkānus reducējot, iegūst pirmējos aminos:</p> $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NO}_2 \xrightarrow[\text{-2H}_2\text{O}]{\text{3H}_2/\text{Pt}} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ <p>1-nitropropāns propilamīns</p>

7.

Svarīgākie pārstāvji. Nitroalkānus lieto tehnikā par šķīdinātājiem, kā starpproduktus tālākām sintezēm (aldehīdu, skābju, nitrospirtu un sprāgstvielu iegūšanai). Tos izmanto par spēcīgiem oksidētājiem raķešu degvielās, kā arī cīņai pret lauksaimniecības kaitēkļiem.

Nitrometāns CH_3NO_2

Šķīdinātājs polimēru materiālu rūpniecībā. Izejviela organiskajā sintēzē trihlornitrometāna iegūšanai. Degviela reaktīvajos dzinējos.

Nitroetāns $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_2$

Šķīdinātājs polimēru rūpniecībā. Izejviela hidroksilamīna un etiķskābes iegūšanai. Lieto gumijas rūpniecībā vulkanizācijas procesos.

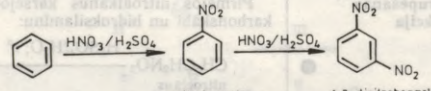
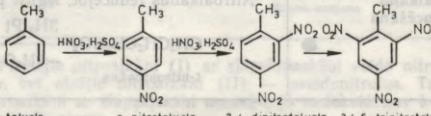
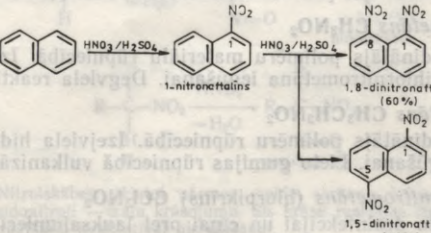
Trihlornitrometāns (hlorpikrīns) CCl_3NO_2

Lieto dezinfekcijai un cīņai pret lauksaimniecības kaitēkļiem (grauzējiem, insektiem). Cilvēkam un mājdzīvniekiem ļoti toksisks.

Iegūšanas metodes. Nitroarēnus iegūst, nitrējot aromātiskos ogļūdeņražus vai to atvasinājumus ar nitrējošo maisījumu (HNO₃+H₂SO₄). Sērskābe veicina elektrofilā reagenta (NO₂[⊕]) veidošanos un saista reakcijas vidē izdalījušos ūdeni.

7.5. tabula



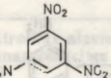
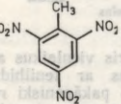
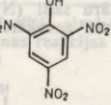
Nitroarēnu iegūšanas metodes

<p>Arēnu nitrēšana</p> <p>Nitronija katjons</p>	<p>Nitrēšanai parasti izmanto slāpekļskābes — sērskābes maisījumu (nitrējošo maisījumu). Elektrofilais reāģents ir nitronija katjons (NO₂[⊕]), kas veidojas, protonējoties slāpekļskābei koncentrētās sērskābes klātbūtnē (sk. 2.30. tab.):</p> $k. \text{HNO}_3 + k. \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{NO}_2^{\oplus} + \text{HSO}_4^{\ominus} + \text{H}_2\text{O}$
<p>Benzola nitrēšana</p>	<p>Nitrējot benzolu, parasti iegūst nitrobenzolu. Lietojot enerģiskus nitrētājus reāģentus, var iegūt dinitrobenzolu un trinitrobenzolu. Pēdējais rodas tikai ļoti smagos reakcijas apstākļos.</p>
<p>●</p>	 <p style="text-align: center;">nitrobenzols 1,3-dinitrobenzols</p>
<p>Benzola homologu nitrēšana</p> <p>●</p>	<p>Elektronodonorie aizvietotāji veicina, bet elektronakceptorie aizvietotāji samazina arēnu nitrēšanas reakcijas spēju. Toluols veido trinitroproduktus 24 reizes vieglāk nekā benzols:</p>  <p style="text-align: center;">toluols p-nitrotoluols (ari a-izomērs) 2,4-dinitrotoluols 2,4,6-trinitrotoluols</p>
<p>Naftalina nitrēšana</p> <p>●</p>	<p>Naftalīns nitrējas vieglāk nekā benzols, galvenokārt α vietā. Otrā nitrogrupa stājas tikai blakus ciklā (var iegūt 1,5 un 1,8 dinitronaftalīnu maisījumu):</p>  <p style="text-align: center;">1-nitronaftalīns 1,8-dinitronaftalīns (60%) 1,5-dinitronaftalīns (30%)</p>

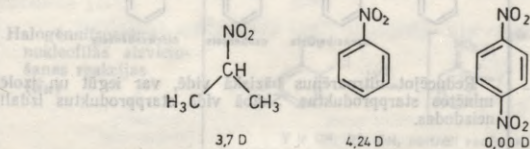
Fizikālās īpašības. Nitroarēni ir vāji iedzeltenas vai dzeltenas vielas. Odeni nešķīst, bet labi šķīst organiskajos šķīdinātājos. Parastajā temperatūrā tie ir šķidrums vai kristāliskas vielas ar raksturīgu rūgto mandeļu smaržu (sk. 7.6. tab.) Nitroarēni (sevišķi nitrobenzols) ir indīgi.

7.6. tabulā

Nitroarēnu fizikālās konstantes

Formula	Nosaukums	Kuš. temp., °C	Virš. temp., °C	Blīvums d_4^{20}
	Nitrobenzols	5,7	210,9	1,199 (25°)
	1,3-dinitrobenzols	89,6	303	1,566 (30°)
	1,3,5-trinitrobenzols	61,6	—	1,688
	2,4,6-trinitrotoluols	80,7	240	1,654
	2,4,6-trinitrofenols (pikrinskābe)	121,8	300	1,763

Polārā nitrogrupa nosaka savienojumu elektronakceptorās īpašības un sekmē kopīgas konjugētas sistēmas izveidošanos (nitrogrupas četri π elektroni un benzola gredzena 6 π elektroni). Nitroarēni ir stipri polāri savienojumi, to dipolmomenti lielāki nekā nitroalkāniem.



Nitroarēnu lielā polaritāte veicina molekulu savstarpējo saistību, ievērojami palielinot nitrosavienojumu blīvumu, paaugstinot viršanas temperatūru, un nosaka spēju labi šķīdināt daudzas vielas.

Ķīmiskās īpašības. Nitroarēnu ķīmiskās īpašības nosaka nitrogrupā, arilgrupas struktūra, nitrogrupas un arilgrupas savstarpējā ietekme. Nitrogrupā ievērojami samazina benzola gredzena elektronu blīvumu, it īpaši *orto* un *para* vietās. Elektrofilās aizvietošanas reakcijas ($\text{SO}_3\text{H}^\oplus$, NO_2^\oplus) notiek pie benzola gredzena C atomiem *meta* vietā, bet ar nukleofiliem reagentiem (OH^- , CN^- u. c.) — *orto* un *para* stāvoklī. Svarīga praktiska nozīme ir nitrogrupas spējai reducēties.

Nitroarēnu reakcijas

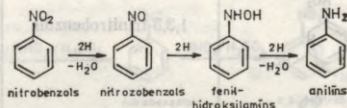
7.7. tabula

Nitroarēnu reducēšana

Skābā vai neitrālā vidē

Nitroarēni atkarībā no reakcijas apstākļiem veido dažādus starpproduktus.

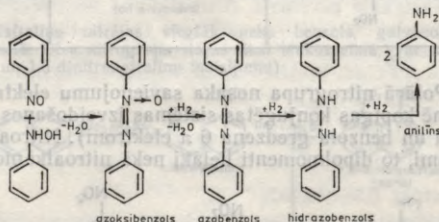
Reducējot neitrālā vidē ($\text{pH} \approx 7$), var iegūt arilhidrosilamīnu, bet skābā vidē ($\text{pH} < 6$) — arilamīnus:



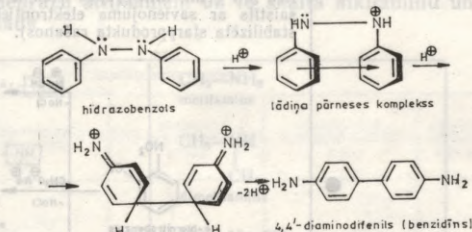
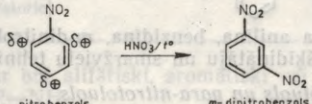
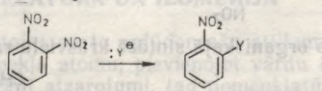
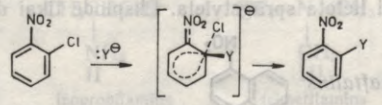
Bāziskā vidē

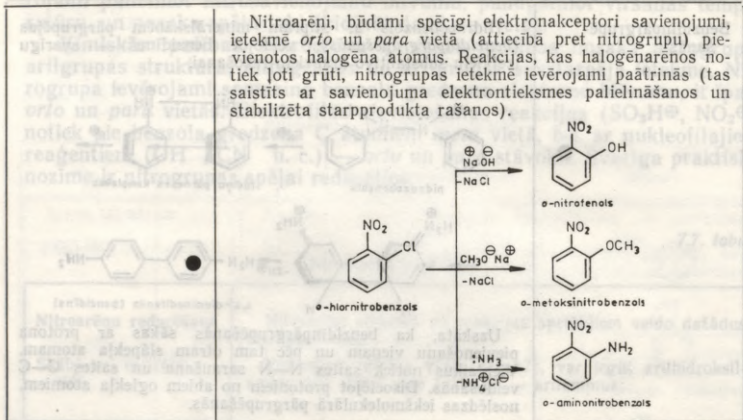
Bāziskā vidē ($\text{pH} > 8$) reducēšana noris vienlaikus ar blakusreakcijām. Nitrobenzols kondensējas ar fenilhidrosilamīnu, veidojot azoksisavienojumu, kas pakāpeniski reducējas par azobenzolu (oranžsarkanas krāsas savienojums).

Azoksisbenzola molekula satur semipolāru saiti ($\text{N} \rightarrow \text{O}$). No azobenzola iegūst hidrazobenzolu, kuru savukārt reducējot veidojas anilīns.

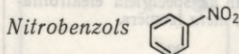


Reducējot nitroarēnus bāziskā vidē, var iegūt un izolēt minētos starpproduktus. Skābā vidē starpproduktus izdala neizdodas.

<p>Benzidinpārgrupēšanās</p>	<p>Hidrazobenzols ar stiprām minerālskābēm pārgrupējas (<i>benzidinpārgrupēšanās</i>), veidojot benzidīnu — svarīgu izejvielu substantīvo krāsvielu ražošanai.</p>  <p>Uzskata, ka benzidinpārgrupēšanās sākas ar protona pievienošanu vienam un pēc tam otram slāpekļa atomam. Vienlaikus notiek saites N—N saraušana un saites C—C veidošanās. Disociējot protoniem no abiem oglekļa atomiem, noslēdzas iekšmolekulārā pārgrupēšanās.</p>
<p>Elektrofilās aizvietošanas reakcijas (S_E)</p>	<p>Nitrogrupas elektronakceptorās īpašības apgrūtina elektrofilās aizvietošanas reakcijas. Nitroarēnos halogēnešana, nitrēšana, sulfurēšana notiek tikai ar spēcīgiem elektrofilajiem reaģentiem. Reakcijā veidojas <i>meta</i> izomērs.</p> 
<p>Nukleofilās aizvietošanas reakcijas (S_N)</p>	<p>Mononitroarēnos nitrogrupas reakcijas ar nukleofilajiem reaģentiem maz raksturīgas. Dinitroarēni (<i>o</i> un <i>p</i> izomēri) iedarbībā ar nukleofilajiem reaģentiem viegli veido nukleofilās aizvietošanas produktus.</p>  <p>Y ir OH (1); RO (2); neitrāls reaģents NH₃ (3)</p>
<p>Halogēnnitroarēnu nukleofilās aizvietošanas reakcijas (S_N)</p>	 <p>Y ir OH, RO, CN, neitrāli reaģenti H₂O, NH₃, RNH₂</p>

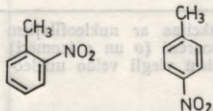


Svarīgākie pārstāvji



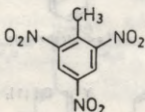
Izejviela anilīna, benzidīna, *m*-dinitrobenzola un krāsvielu ražošanai. Lieto par šķīdinātāju un smaržvielu tehniskiem izstrādājumiem.

orto-nitrotoluols un *para*-nitrotoluols



Izmanto organiskajā sintēzē krāsvielu ražošanai.

2,4,6-trinitrotoluols (tols, trotils)



Plaši lietota sprāgstviela. Eksplosīvi tikai detonatora iedarbībā.

***o*-nitronaftalīns**



Izmanto organiskajā sintēzē krāsvielu ražošanai.

7.2. AMĪNI

Amīni uzskatāmi par amonjaka atvasinājumiem, kuru molekulās viens vai vairāki ūdeņraža atomi aizvietoti ar ogļūdeņraža atlikumiem.

Atkarībā no ogļūdeņražu atlikumiem un to skaita alkilamīnu un arilamīnu iedalījums ir šāds.

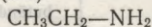
$\begin{array}{c} \text{R}-\text{NH}_2 \\ \text{Ar}-\text{NH}_2 \end{array}$ <p>pirmējie amīni</p>	CH_3-NH_2 <p>metilamīns</p>
$\begin{array}{c} \text{R}-\text{NH} \\ \\ \text{R} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{Ar}-\text{NH} \\ \\ \text{Ar} \end{array}$ <p>otrējie amīni</p>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{NH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ <p>dimetilamīns</p>
$\begin{array}{c} \text{R}-\text{N}-\text{R} \\ \\ \text{R}' \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{Ar}-\text{N}-\text{Ar} \\ \\ \text{Ar} \end{array}$ <p>trešējie amīni</p>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{N}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ <p>trimetilamīns</p>
$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R}-\text{N}^{\oplus}-\text{RX}^{\ominus} \\ \\ \text{R} \end{array} \quad \text{R ir H, alkilgrupa}$ <p>Vienaižvietotie, divaižvietotie, trisaizvietotie un četrāizvietotie amonija sāļi</p>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{N}^{\oplus}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{Cl}^{\ominus}$ <p>tetrametilamonija hlorīds</p>

Otrējie un trešējie amīni var būt alifātiski, aromātiski vai arī aromātiski alifātiski (jauktie) amīni $\text{R}-\text{NH}$.

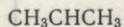


7.2.1. NOMENKLATŪRA UN IZOMERIJA

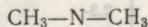
Amīnu nomenklatūra pamatojas uz to ogļūdeņražu atlikumu nosaukumiem, kas tieši saistīti ar slāpekļa atomu, pievienojot vārdu «amīns» (I, II). Ja amīna molekulā ir dažādi atzarojumi, tad nomenklatūras pamatā ir garākās nesazarotās ogļūdeņraža virknes nosaukums. Aminogrupas vietu virknē norāda ar ciparu. Otrējo un trešējo amīnu nosaukšanai, kuros ir vienādi ogļūdeņraža atlikumi, aizvietotājus apzīmē ar grieķu skaitļā vārdiem (III).



I
etilamīns
(etānamīns)



II
izopropilamīns
(propānamīns-2)



III
trimetilamīns
(N,N-dimetilmetānamīns)

Ja otrējā un trešējā aminā pie slāpekļa atoma ir dažādi aizvietotāji, tad to nosauc kā N aizvietota pirmējā amina atvasinājumu, nosaukumā to norādot ar burtu N (III, sk. 7.8. tab.).

Diamīnu nosaukuma pamatā ir divvērtīgā ogļūdeņraža atlikuma nosaukums, kuram pievienots vārds «diamīns».

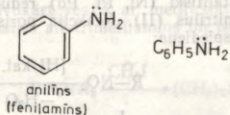
7.8. tabula

Aminu nomenklatūra

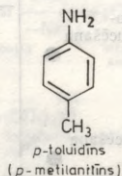
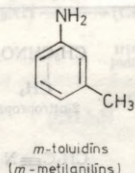
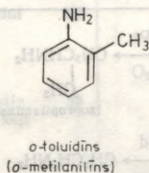
Savienojuma formula un nosaukums	Aizvietotāju atrašanās vieta	Vienādu aizvietotāju skaits	Aizvietotāju nosaukums	Ogļūdeņraža nosaukums ar izskatu amins vai diamīns
				metānamīns
▶	CH_3NH_2			metānamīns (metilamīns)
	3-		metil	pentānamīns
▶	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCHNH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$			3-metilpentānamīns-2
	5-		metil	heksānamīns
▶	$\begin{array}{ccccccc} 6 & 5 & 4 & 3 & 2 & 1 \\ \text{CH}_3 & \text{CH} & \text{CH}_2 & \text{CH} & \text{CH}_2 & \text{CH}_3 \\ & & & & & \\ & \text{CH}_3 & & \text{NH}_2 & & \end{array}$			5-metilheksānamīns-3
	N,N-	di	metil	propānamīns
▶	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3$			N,N-dimetilpropānamīns
	2,3-	di	metil	butāndiamīns
▶	$\begin{array}{cccc} \text{H}_2\text{N} & \text{CH}_2 & \text{CH} & \text{CH}_2\text{NH}_2 \\ & & & \\ & \text{CH}_3 & \text{CH}_3 & \end{array}$			2,3-dimetilbutāndiamīns-1,4

Arilamīnu nosaukšanai izmanto arēnu nomenklatūru. Daudziem arilamīniem saglabājušies arī triviālie nosaukumi.

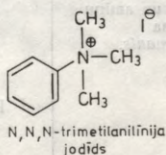
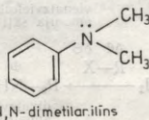
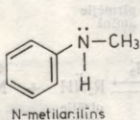
Vienkāršākais arilamīnu pārstāvis ir anilīns.



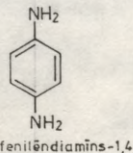
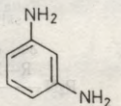
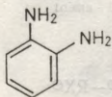
Anilīna homologs ir metilanilīns — toluidīns, kuram zināmi *orto*, *meta* un *para* izomēri:



Aromātiski-alifātiskie amīni:



Arildiamīni:



7.2.2. ALKILAMĪNI



Iegūšanas metodes. Alkilamīnu iegūšanai izmanto nitrosavienojumu reducēšanas un amonjaka (amīnu) alkilēšanas reakcijas.

Pirmējos amīnus var iegūt, noārdot karbonskābju amīdus.

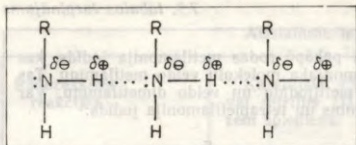
Alkilamīnu iegūšanas metodes

<p>Reducēšanas reakcijas</p>	<p>Katalītiski (Ni, Pt, Pd) reducējot nitrosavienojumus (I) vai nitrilus (II). Reakcija norisinās 40–50 °C temperatūrā zem spiediena:</p> $\text{R-NO}_2 \xrightarrow[\text{-H}_2\text{O}]{[\text{H}]/\text{kat.}} \text{R-NH}_2$ <p style="text-align: center;">I</p> $\text{R-C}\equiv\text{N} \xrightarrow{[\text{H}]/\text{kat.}} \text{R-CH}_2\text{NH}_2$ <p style="text-align: center;">II</p>
<p>Nitrosavienojumu reducēšana</p>	$\text{CH}_3\text{CHNO}_2 \xrightarrow[\text{-2H}_2\text{O}]{3\text{H}_2/\text{Pt}} \text{CH}_3\text{CHNH}_2$ <p style="text-align: center;">2-nitropropāns izopropilamīns</p>
<p>Nitrilu reducēšana</p>	$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{N} \xrightarrow{2\text{H}_2/\text{Pd}} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ <p style="text-align: center;">acetonitrils etilamīns</p>
<p>Amonjaka un amīnu alkilēšana (A. Hofmanis, 1850)</p>	$\overset{\delta\oplus}{\text{N}}\text{H}_3 \xrightarrow{\overset{\delta\oplus}{\text{R}}-\overset{\delta\ominus}{\text{X}}} \overset{\oplus}{\text{R}}-\overset{\ominus}{\text{NH}}_3 \rightleftharpoons \overset{\cdot\cdot}{\text{R}}-\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}\text{H}_2 + \overset{\oplus}{\text{N}}\text{H}_4\overset{\ominus}{\text{X}}$ <p style="text-align: center;">vienaizvietotie amonija sāļi pirmējie amīni</p> $\overset{\delta\oplus}{\text{R}}-\overset{\delta\ominus}{\text{X}} \xrightarrow{\overset{\delta\oplus}{\text{R}}-\overset{\delta\ominus}{\text{X}}} \overset{\oplus}{\text{R}}_2-\overset{\ominus}{\text{NH}}_2\text{X} \rightleftharpoons \overset{\cdot\cdot}{\text{R}}_2\text{NH} + \overset{\oplus}{\text{N}}\text{H}_4\overset{\ominus}{\text{X}}$ <p style="text-align: center;">divaizvietotie amonija sāļi otrējie amīni</p> $\overset{\delta\oplus}{\text{R}}_2\text{NH} \xrightarrow{\overset{\delta\oplus}{\text{R}}-\overset{\delta\ominus}{\text{X}}} \overset{\oplus}{\text{R}}_3\text{NHX} \rightleftharpoons \overset{\cdot\cdot}{\text{R}}_3\text{N} + \overset{\oplus}{\text{N}}\text{H}_4\overset{\ominus}{\text{X}}$ <p style="text-align: center;">trisaizvietotie amonija sāļi trešējie amīni</p> $\overset{\delta\oplus}{\text{R}}_3\text{N} \xrightarrow{\overset{\delta\oplus}{\text{R}}-\overset{\delta\ominus}{\text{X}}} \overset{\oplus}{\text{R}}-\overset{\oplus}{\text{N}}(\text{R})_3-\overset{\ominus}{\text{R}}\text{X}$ <p style="text-align: center;">četrizaizvietotie amonija sāļi</p>
<p>Pirmējie amīni</p>	$\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}\text{H}_3 \xrightarrow{\text{CH}_3\text{I}} \overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}_3\overset{\ominus}{\text{N}}\text{H}_3\text{I} \xrightarrow{-\text{NH}_4\text{I}} \overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\text{H}_3\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}\text{H}_2$ <p style="text-align: center;">metilamonija jodīds metilamīns</p>



<p>Otrējie amīni ●</p> <p>Trešējie amīni ●</p> <p>Cetraizvietotie amonija sāļi ●</p>	<p>Reakcijas pirmajā pakāpē rodas metilamonija jodīds, kas iedarbībā ar otru amonjaka molekulu veido metilamīnu. Tas savukārt reaģē ar metiljodīdu un veido dimetilamīnu. Var rasties arī trimetilamīns un tetrametilamonija jodīds:</p> $\text{CH}_3\ddot{\text{N}}\text{H}_2 \xrightarrow{\text{CH}_3\text{I}} (\text{CH}_3)_2\overset{\oplus}{\text{N}}\overset{\ominus}{\text{H}}\text{I} \xrightarrow{-\text{NH}_4\text{I}} (\text{CH}_3)_2\ddot{\text{N}}\text{H}$ <p style="text-align: center;">dimetilamonija jodīds dimetilamīns</p> $(\text{CH}_3)_2\ddot{\text{N}}\text{H} \xrightarrow{\text{CH}_3\text{I}} (\text{CH}_3)_3\overset{\oplus}{\text{N}}\overset{\ominus}{\text{H}}\text{I} \xrightarrow{-\text{NH}_4\text{I}} (\text{CH}_3)_3\ddot{\text{N}}$ <p style="text-align: center;">trimetilamonija jodīds trimetilamīns</p> $(\text{CH}_3)_3\ddot{\text{N}} \xrightarrow{\text{CH}_3\text{I}} (\text{CH}_3)_4\overset{\oplus\oplus}{\text{N}}\text{I}$ <p style="text-align: center;">tetrametilamonija jodīds</p>
<p>Skābju amīdu noārdīšana ●</p>	<p>Reakcijas galarezultātā rodas pirmējo, otrējo un trešējo amīnu maisījums un četraizvietotais amonija sāls. Amīnu maisījumu sadalīšanai izmanto speciālas metodes, piemēram, apstrādājot pirmējo, otrējo un trešējo amīnu maisījumu ar benzolsulfohlorīdu vai <i>p</i>-toluolsulfohlorīdu. Pirmējie amīni veido ūdenī šķīstošus sulfamīdu sāļus, otrējie amīni rada sārņā nešķīstošus sulfamīdus, bet trešējie amīni ar sulfohlorīdiem nereaģē.</p>
<p>Skābju amīdu noārdīšana ●</p>	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2 \xrightarrow{\text{NaOH} + \text{Br}_2} \text{R}-\text{NH}_2$ <p style="text-align: center;">amīds amīns</p> <p>Paaugstinātā temperatūrā karbonskābju amīdi ar halogēniem bāziskā vidē veido pirmējos amīnus (<i>A. Hofmanis</i>, 1881).</p> $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2 \xrightarrow{\text{NaOH} + \text{Br}_2(\text{NaOBr})} \text{CH}_3\text{NH}_2$ <p style="text-align: center;">-NaBr; -CO₂ metilamīns</p> <p style="text-align: center;">etiķskābes amīds</p>

Fizikālās īpašības. Alkilamīni ir bezkrāsas gāzes vai šķidrums ar amonjaka līdzīgu smaržu, labi šķīst ūdenī. Augstākie amīni (>C₁₂) ir cietas vielas, ūdenī nešķīst un ir bez smaržas. Amīni ir polāri savienojumi un, izņemot trešējos amīnus, veido starpmolekulāras ūdeņraža saites (sk. 7.1. att.), kas ir vājākas nekā spirtiem (amīnu viršanas temperatūra ir zemāka nekā spirtu viršanas temperatūra, sk. 4.6. un 7.10. tab.). Ūdeņraža



7.1. att. Amina molekulu starmolekulārās ūdeņraža saites.

saišu pavājināšanās amīnos (salīdzinājumā ar hidroksilatvasinājumiem) izskaidrojama ar saites N—H polaritātes samazināšanos. Amīni (pirmējie, otrējie un trešējie) veido ūdeņraža saites, ar ko izskaidrojama amīnu šķīdība ūdenī. Palielinoties oglekļa atomu skaitam molekulā (>C₆), amīnu šķīdība samazinās.

Amina molekulai, tāpat kā amonjakam, ir trijstūra piramīdas konfigurācija. Molekulas piramīdālo uzbūvi apliecina leņķi starp saitēm C—N—C, C—N—H un H—N—H (vidēji 106°—108°). Tie ir tuvi saišu H—N—H leņķiem amonjaka molekulā (107°).

7.10. tabula

Alkilamīnu fizikālās konstantes

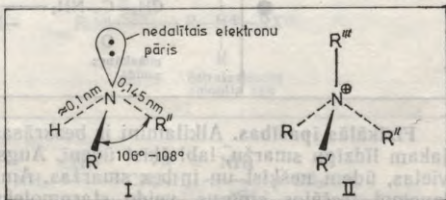
Formula	Nosaukums	Kuś. temp., °C	Virš. temp., °C	Blīvums d ₄ ²⁰
CH ₃ NH ₂	Metilamīns	-92,5	-6,5	0,769 (-70°)
(CH ₃) ₂ NH	Dimetilamīns	-96,0	7,4	0,680 (0°)
(CH ₃) ₃ N	Trimetilamīns	-124,0	3,5	0,662 (-5°)
CH ₃ CH ₂ NH ₂	Etilamīns	-80,6	16,6	0,706 (0°)
(CH ₃ CH ₂) ₂ NH	Dietilamīns	-50,0	55,5	0,706
(CH ₃ CH ₂) ₃ N	Trietilamīns	-114,8	89,5	0,723 (25°)
CH ₃ CH ₂ CH ₂ NH ₂	Propilamīns	-83,0	98,7	0,719
(CH ₃ CH ₂ CH ₂) ₂ NH	Dipropilamīns	-39,6	110,7	0,738
(CH ₃ CH ₂ CH ₂) ₃ N	Tripropilamīns	-93,5	156,0	0,757 (25°)

Slāpekļa atoma nedalītais elektronu pāris atrodas telpiski virzītā orbitālē (sp³ hibridizācija). Amonija sājiem raksturīga tetraedriska konfigurācija (sk. 7.2. att.).

Grupas N—H infrasarkanā spektru raksturīgās valences svārstības ir intervālā 3300—3500 cm⁻¹. Šajā apgabalā pirmējiem amīniem ir divi, bet otrējiem amīniem viens absorbcijas maksimums. Trešējiem amīniem nav raksturīgu absorbcijas maksimumu.

Kīmiskās īpašības.

Aminu ķīmiskās īpašības nosaka aminogrupas slāpekļa atoma nedalītais elektronu pāris (līdzīgi amonjakam): alkilamīniem raksturīgas bāziskas īpašības. Būdami spēcīgi nukleofilie reaģenti, tie viegli reaģē ar elektrofilajiem reaģentiem.



7.2. att. Alkilamīna (I) un amonija sāls (II) telpiskais attēlojums.

Aminu reakcijas																	
Aminu bāziskums	$\left. \begin{array}{l} R-NH_2 \\ R_2NH \\ R_3N \end{array} \right\} \xrightleftharpoons{H^+}$	$\left\{ \begin{array}{l} R-\overset{\oplus}{N}H_3 \\ R_2\overset{\oplus}{N}H_2 \\ R_3\overset{\oplus}{N}H \end{array} \right.$															
<p>Alkilamīni ir bāzes, kas jau ūdens šķīdumā daļēji protonējas, veidojot brīvus hidroksidjonus. Alkilamīni ar skābēm protonējas pilnīgi, veidojot alkilamonija sāļus.</p> $\begin{array}{ccc} \text{CH}_3 & & \\ & & \\ \text{CH}_3-\text{N} & \xrightleftharpoons{\text{HOH}} & (\text{CH}_3)_3\overset{\oplus}{N}H + \overset{\ominus}{O}H \\ & & \\ \text{CH}_3 & & \end{array}$ <p style="text-align: center;">trimetilamīns trimetilamonija hidroksīds</p> $\begin{array}{ccc} & & \oplus \ominus \\ & & \text{HCl} \\ & & \oplus \ominus \\ \text{CH}_3\text{NH}_2 & \xrightarrow{\quad} & \text{CH}_3\overset{\oplus}{N}H_2\text{Cl} \\ \text{metilamīns} & & \text{metilamonija hlorīds} \end{array}$																	
<p>Alkilamīni salīdzinājumā ar amonjaku ir stiprākas bāzes. Otrējie amīni ir stiprākas bāzes par pirmējiem amīniem, bet trešējie amīni neūdens vidē savukārt ir bāziskāki par otrējiem amīniem (izpaužas alkilgrupu elektron-donorais +I efekts).</p> <p>Ūdens šķīdumos trešējie amīni sakarā ar solvatācijas īpatnībām ir mazāk bāziski par otrējiem amīniem.</p> <p style="text-align: center;">Dažu alkilamīnu bāziskums*</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width: 33%;">Formula</th> <th style="width: 33%;">Nosaukums</th> <th style="width: 33%;">pK_{BH[⊕]}</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>NH₃</td> <td>Amonjaks</td> <td>9,25</td> </tr> <tr> <td>CH₃-NH₂</td> <td>Metilamīns</td> <td>10,6</td> </tr> <tr> <td>(CH₃)₂NH</td> <td>Dimetilamīns</td> <td>10,7</td> </tr> <tr> <td>(CH₃)₃N</td> <td>Trimetilamīns</td> <td>9,8</td> </tr> </tbody> </table>			Formula	Nosaukums	pK _{BH[⊕]}	NH ₃	Amonjaks	9,25	CH ₃ -NH ₂	Metilamīns	10,6	(CH ₃) ₂ NH	Dimetilamīns	10,7	(CH ₃) ₃ N	Trimetilamīns	9,8
Formula	Nosaukums	pK _{BH[⊕]}															
NH ₃	Amonjaks	9,25															
CH ₃ -NH ₂	Metilamīns	10,6															
(CH ₃) ₂ NH	Dimetilamīns	10,7															
(CH ₃) ₃ N	Trimetilamīns	9,8															
<p>* Aminu bāziskuma raksturošanai izmanto amonija jonu aciditātes konstantes pK_{BH[⊕]}. Jo skaitliski lielāks ir pK_{BH[⊕]}, jo stiprāka bāze. Starp amonija jonu aciditātes konstanti un disociācijas konstanti (K_b) pastāv šāda sakarība:</p> $pK_{BH^{\oplus}} = 14 - pK_b; \quad pK_b = -\lg K_b.$ <p>Metilamīnam ūdens šķīdumā:</p> $\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}_3\overset{\ominus}{\text{N}}\text{H}_3 + \text{OH}^-$ $K_b = \frac{[\overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}_3\overset{\ominus}{\text{N}}\text{H}_3][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{NH}_2]} = 4,38 \cdot 10^{-4}; \quad pK_b = -\lg 4,38 \cdot 10^{-4} = 3,36.$ $pK_{BH^{\oplus}} = 14 - 3,36 = 10,64.$																	

7.



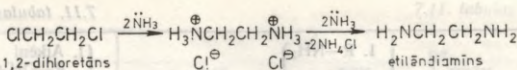
<p>Alkilēšanas reakcijas (sk. 7.9. tab.)</p>	$\begin{array}{ccccccc} R-NH_2 & \xrightarrow[-XH]{R'X} & R-NH & \xrightarrow[-HX]{R''X} & R-N & \xrightarrow[-R''X]{R''X, R'''X} & R-N^{\oplus} & \xrightarrow[-R''X]{R''X, R'''X} & R-N^{\oplus}-R'''X \\ & & & & & & & & \\ & & R' & & R' & & R' & & R' \\ \text{pirmējais} & & \text{otrējais} & & \text{trešējais} & & \text{četrreizvietotais} & & \\ \text{amins} & & \text{amins} & & \text{amins} & & \text{amonijs sāls} & & \end{array}$
<p>Halogēnalkānu reakcija ar alkilamīniem notiek viegli.</p>	
$\begin{array}{ccc} C_2H_5NH_2 & \xrightarrow[-HBr]{CH_3Br} & C_2H_5NH(CH_3) \\ \text{etilamīns} & & \text{metil-} \\ & & \text{etilamīns} \\ \\ C_2H_5NH(CH_3) & \xrightarrow[-HBr]{CH_3Br} & C_2H_5N(CH_3)_2 \\ & & \text{dimetil-} \\ & & \text{etilamīns} \\ \\ C_2H_5N(CH_3)_2 & \xrightarrow[-Br^-]{CH_3Br} & C_2H_5N^{\oplus}(CH_3)_3 Br^- \\ & & \text{trimetiletil-} \\ & & \text{amonijs bromīds} \end{array}$	
<p>Acilēšanas reakcijas (S_E)</p>	$\begin{array}{l} R-NH_2 \\ R-NH \\ \\ R \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \xrightarrow[-HX]{R'-C(=O)X} \\ \xrightarrow[-R'-COOH]{(R'-CO)_2O} \end{array} \right. \left\{ \begin{array}{l} R'-C(=O)NHR \\ R'-C(=O)N(R)R \end{array} \right.$ <p>Reaģētspēja: $(R-CO)_2O < R-COX$</p> <p>Ar karbonskābju atvasinājumiem (piemēram, acetilhlorīdu) notiek acilēšanas reakcijas: aktīvā ūdeņraža atoma vietā molekulā stājas karbonskābes atlikums — acilgrupa $R-C(=O)-$.</p>
<p>Reakcija ar acetilhlorīdu</p>	$(CH_3CH_2)_2NH \xrightarrow[-HCl]{CH_3COCl} (CH_3CH_2)_2N-C(=O)CH_3$ <p>acetilhlorīds N,N-diētilacetamīds (etiķskābes diētilamīds)</p>
<p>Reakcija ar etiķskābes anhidrīdu</p>	$CH_3CH_2NH_2 \xrightarrow[-CH_3COOH]{(CH_3CO)_2O} CH_3-C(=O)-NHCH_2CH_3$ <p>etiķskābes anhidrīds N-ētilacetamīds (etiķskābes ētilamīds)</p>

<p>Reakcijas ar slāpekļpaskābi (SE)</p>	<p>1. R-NH₂</p> <p>2. R-NH R</p> <p>3. R-NR R</p> <p>HONO/NaNO₂+HCl</p> <p>1. Alkēni R-OH+N₂+H₂O</p> <p>2. R-N-NO+H₂O R</p> <p>3. N-nitrozoamīni izolējamus produk- tus neveido</p> <p>Uzskata, ka šajā reakcijā elektrofilais reaģents ir nitrozonijs katjons (N=O⁺), kas veidojas no slāpekļpaskābes sāļiem skābā vidē.</p>
<p>Pirmējie amīni</p> <p>Otrējie amīni</p>	<p>$\text{NaNO}_2 + \text{HCl} \xrightarrow{-\text{NaCl}} \text{HO}-\text{NO} \xrightarrow[\text{-H}_2\text{O}]{\text{HCl}} \overset{\oplus}{\text{N}}=\overset{\ominus}{\text{O}}$</p> <p>nitrozonijs katjona sāls</p> <p>Reakcijas ar slāpekļpaskābi izmanto, lai atšķirtu pirmējos, otrējos un trešējos amīnus: pirmējie amīni sadalās, veidojot spirtus un alkēnus, otrējie veido nitrozoamīnus, bet trešējie neveido izolējamus produktus.</p> <p>Ar pirmējiem alifātiem amīniem reakcijas starpprodukts ir diazonija sāls, kas sadaloties veido karbkatjonu un slāpekli.</p> <p>$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2 \xrightarrow[\text{-H}_2\text{O}]{\text{NOCl}} [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}_2\text{Cl}] \xrightarrow{-\text{N}_2} \overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}_3\text{CH}_2$</p> <p>etilamīns etildiazonija hlorīds etilkatjons</p> <p>$\overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}_3\text{CH}_2 \xrightarrow{+\text{H}_2\text{O}} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$</p> <p>$\overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}_3\text{CH}_2 \xrightarrow{-\text{H}^{\oplus}} \text{CH}_2=\text{CH}_2$</p> <p>$\overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}_3\text{CH}_2 \xrightarrow{+\text{Cl}^{\ominus}} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$</p> <p>$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH} \xrightarrow[\text{-HCl}]{\text{NOCl}} \begin{matrix} \overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}_3\text{CH}_2 \\ \\ \text{N}-\text{NO} \\ \\ \overset{\ominus}{\text{O}} \\ \text{CH}_3\text{CH}_2 \end{matrix}$</p> <p>N-nitrozodietilamīns</p>

7.2.3. ALKĀNDIAMĪNI

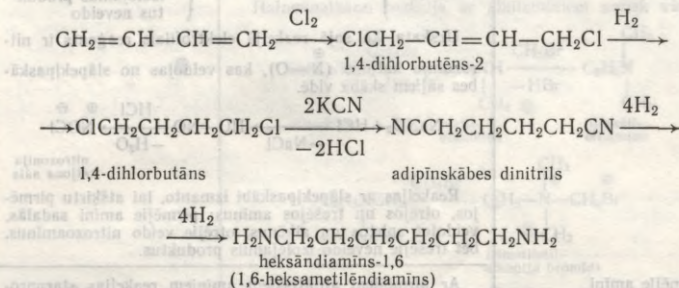
Diamīni ir ogļūdeņražu atvasinājumi, kuru molekulās ūdeņraža atomi aizvietoti ar divām aminogrupām.

Alkāndiamīni ir stipri bāziskas vielas. Tos iegūst ar tām pašām metodēm kā alkilamīnus: reducējot dinitroalkānus, dihalogēnalkānu reakcijā ar amonjaku, reducējot dinitrilus.



Alkāndiamīni ar skābēm veido sāļus; ar karbonskābju atvasinājumiem un halogēnalkāniem notiek acilēšanas un alkilēšanas reakcijas.

Svarīgākais diamīns ir heksāndiamīns-1,6. Rūpniecībā to iegūst, reducējot adipīnskābes dinitrīlu, ko savukārt var iegūt no adipīnskābes vai arī no butadiēna.



7.2.4. ALKILAMINU UN ALKĀNDIAMINU SVARĪGĀKIE PĀRSTĀVJI

Metilamīns CH_3NH_2

Metilamīns ir bezkrāsas gāze. To izmanto organiskajā sintēzē krāsvielu, ārstniecības preparātu un virsmaktīvu vielu ražošanai.

Dimetilamīns $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$

Dimetilamīns ir gāze. To lieto kaučuka vulkanizācijas procesa pātriņāšanai un organiskajā sintēzē ārstniecības preparātu ražošanai.

Etilēndiamīns $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$

Etilēndiamīns ir šķidrums. To lieto organiskajā sintēzē virsmaktīvu vielu iegūšanai. Etilēndiamīna un augstāko karbonskābju sāļus izmanto tekstilrūpniecībā audumu mīkstināšanai.

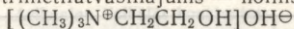
Heksāndiamīns-1,6 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$

Heksāndiamīns-1,6 ir kristāliska viela. Svarīga izejviela sintētiskās šķiedras — nailona ražošanai (sk. poliamīdšķiedra).

Monoetanolamīns (kolamīns) $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$

Monoetanolamīns ir šķidrums. Izmanto mazgāšanas līdzekļu, kosmētisko preparātu un emulgatoru ražošanai.

Etanolamins un tā trimetilatvasinājums — holins



ietilpst fosfatīdu (lecitīnu un kefalīnu) sastāvā. Fosfatīdi atrodas visos audos un šūnās.

7.2.5. ARILAMĪNI

ArNH₂

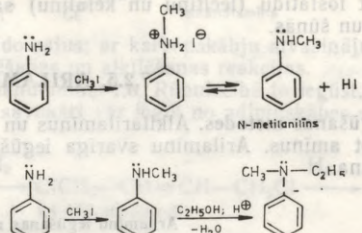
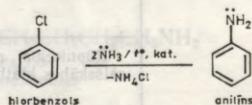
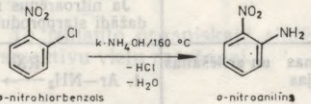
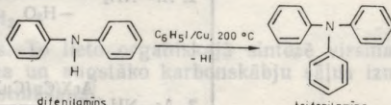
Iegūšanas metodes. Alkilarilamīnus un arilamīnus iegūst, alkilējot vai arilējot aminos. Arilamīnu svarīga iegūšanas metode ir nitroarēnu reducēšana.

7.12. tabula

Arilamīnu iegūšanas metodes

<p>Reducēšanas reakcijas (N. Zīpīns, 1842)</p>	$\text{Ar}-\text{NO}_2 \xrightarrow[\text{-H}_2\text{O}]{\text{M, H}^\oplus} \text{ArNH}_2$ <p>Rūpniecībā nitroarēnus reducē ar dzelzs skaidiņām sāļsskābes klātbūtnē.</p> $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 \xrightarrow[\text{-2FeCl}_3, \text{-2H}_2\text{O}]{\text{2Fe} + \text{6HCl (30\%), t^\circ} } \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ <p>nitrobenzols anilīns</p> <p>Ja nitroarēnus reducē skābā vai bāziskā vidē, veidojas dažādi starpprodukti (sk. 7.7. tab.)</p>
<p>Alkilēšanas un arilēšanas reakcijas</p>	$1. \text{Ar}-\text{NH}_2 \xrightarrow{\text{RX}} \text{Ar}-\overset{\oplus}{\text{N}}\text{H}_2\text{X}^- \rightleftharpoons \text{Ar}-\overset{\oplus}{\text{N}}\text{H} + \text{HX}$ <p style="text-align: center;">R R</p> <p style="text-align: center;">N-alkilarilamīns</p> $2. \text{Ar}-\text{NH}_2 \xrightarrow[\text{-H}_2\text{O}]{\text{R}-\text{OH}/\text{H}^\oplus} \text{Ar}-\overset{\oplus}{\text{N}}\text{H}-\text{R} \xrightarrow[\text{-H}_2\text{O}]{\text{R}-\text{OH}/\text{H}^\oplus} \text{Ar}-\overset{\oplus}{\text{N}}(\text{R})-\text{R}$ <p style="text-align: center;">R R</p> <p style="text-align: center;">N,N-dialkil-arilamīns</p> $3. \text{Ar}-\text{NH}_2 \xrightarrow[\text{-HX}]{\text{ArX}/\text{Cu}(\text{CuX}); 200^\circ\text{C}} \text{Ar}-\overset{\oplus}{\text{N}}\text{H}-\text{Ar} \xrightarrow[\text{-HX}]{\text{ArX}} \text{Ar}-\overset{\oplus}{\text{N}}(\text{Ar})-\text{Ar}$ <p style="text-align: center;">Ar Ar</p> <p style="text-align: center;">N,N-diaril-amīns</p> <p>Alkilējot arilamīnus ar halogēnalkāniem vai spirtiem, iegūst otrējos vai trešējos aminos (N-alkilarilamīnus un N,N-dialkil-arilamīnus).</p>


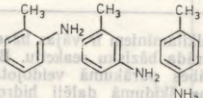


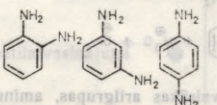
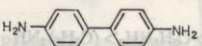
7.

<p>Alkilēšana ar halogēnalkāniem (1)</p> <p>Alkilēšana ar halogēnalkāniem un spirtiem (1 un 2)</p>	 <p>N-metilanilīns</p> <p>N-eti-N-metilanilīns</p>
<p>•</p>	<p>Halogēnārēni ar amonjaku reaģē grūti, jo halogēna atoms ir mazkustīgs. Reakcija izdodas 100 atm spiedienā un 250 °C temperatūrā.</p>  <p>chlorbenzols</p> <p>anilīns</p> <p>Elektronakceptori aizvietotāji cikla <i>orto</i> un <i>para</i> vietās veicina halogēna atoma nukleofilo aizvietošanu (sk. 3.6.3.).</p>  <p>o-nitrochlorbenzols</p> <p>o-nitroanilīns</p> <p>Otrējos un trešējos arilamīnus iegūst, arilējot arilamīnus ar halogēnārēniem vai arilamonija sāļiem.</p>
<p>Arilēšana ar halogēnārēniem (3)</p> <p>•</p>	 <p>difenilamīns</p> <p>triphenilamīns</p>

Fizikālās īpašības. Arilamīni ir bezkrāsas šķidrumi vai cietas vielas ar savdabīgu smaržu, ūdenī šķīst maz. Arilamīnus uzglabājot, tie viegli oksidējas un kļūst tumši (sk. 7.13. tab.).

Arilamīnu molekulā slāpekļa atoma nedalītais elektronu pāris mijiedarbojas ar benzola gredziena π elektroniem un veido kopīgu konjugētu sistēmu (sk. 7.3. att.).

Arilamīnu fizikālās konstantes

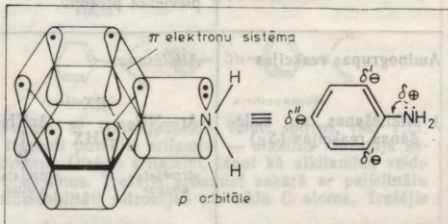
Formula	Nosaukums	Kuś. temp., °C	Virś. temp., °C	Blīvums d ₄ ²⁰
	Anilīns	-6,2	184,4	1,022
	<i>o</i> -toluidīns	-24,4	199,8	1,004
	<i>m</i> -toluidīns	-31,5	203,3	0,989
	<i>p</i> -toluidīns	45,0	200,3	1,046
	N,N-dimetilanilīns	2,5	192,5	0,956
	α -nafilamīns	50,0	301,0	1,131
	<i>o</i> -fenilēndiamīns	102,0	252,0	—
	<i>m</i> -fenilēndiamīns	62,8	287,0	1,139 (5°)
	<i>p</i> -fenilēndiamīns	139,7	267,0	—
	Benzidīns	121,0	401,7	1,250

7.

Kīmiskās īpašības. Arilamīniem raksturīgas aminogrupas un benzola cikla reakcijas; reaģējot ar elektrofilajiem reagentiem, aminogrupās var izveidoties saite N—R, bet ciklā aizvietotajos arilamīnos — saite C—R.

Arilamīni ir vājākas bāzes nekā alkilamīni.

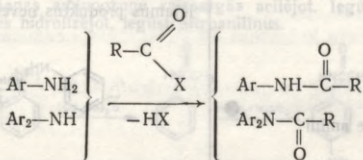
7.3. att. p. π konjugētas sistēmas veidošanās anilīna molekulā.



Arilamīnu ķīmiskās īpašības

<p>Arilamīnu bāziskums</p>	$\begin{array}{ccc} \text{ArNH}_2 & & \text{ArNH}_3^{\oplus} \\ \text{Ar}_2\text{NH} & \xrightleftharpoons{\text{H}^{\oplus}} & \text{Ar}_2\text{NH}_2^{\oplus} \\ \text{Ar}_2\text{N} & & \text{Ar}_3\text{NH}^{\oplus} \end{array}$
<p>Arilamīni salīdzinājumā ar alkilamīniem ir vājas bāzes. Arilamīni ūdens šķīdumā neuzrāda bāzisku reakciju. Bāziskās īpašības izpaužas, skābes pārākumā veidojoties arilamonija sāļiem, kas ūdens šķīdumā daļēji hidrolizējas.</p>	
<p>Arilamonija sāļi</p>	
<p>Arilamonija sāļu hidrolīze</p>	
<p>Arilamīniem bāziskums samazināts</p>	<p>Ja N atomam pievienotas vairākas arilgrupas, amīnu bāziskums strauji samazinās. Trifenilamīns praktiski bāziskās īpašības neuzrāda.</p> $\text{CH}_3\text{NH}_2 > \text{NH}_3 > \text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2 > \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 > (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$ <p style="text-align: center;">10,6 9,25 5,1 4,6 0,78</p>
<p style="text-align: center;">← Bāziskums ($pK_{\text{BH}^{\oplus}}$) →</p> <p>Arilamīnu bāziskuma samazināšanās izskaidrojama ar slāpekļa atoma nedalītā elektronu pāra delokalizāciju (p, π konjugāciju). Tā rezultātā uz slāpekļa atoma samazinās elektronu blīvums un līdz ar to slāpekļa spēja pievienot protonu.</p>	
<p>Aminogrupas reakcijas</p> <p>1. Alkilēšanas un acilēšanas reakcijas (S_{E})</p>	<p><i>Alkilēšana</i></p> $\text{Ar-NH}_2 \xrightarrow[\text{-HX}]{\text{RX}} \text{Ar-NH-R} \xrightarrow[\text{-HX}]{\text{RX}} \text{Ar-N(R)-R} \xrightarrow{\text{RX}} \text{Ar-N}^{\oplus}(\text{R})_3 \text{X}^{\ominus}$ <p>pirmējais amīns otrējais amīns trešējais amīns četrreizvietotais amonija sāls</p>

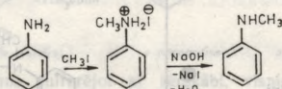
Acilēšana



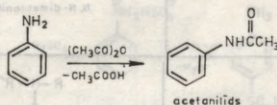
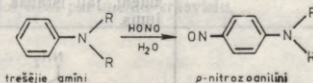
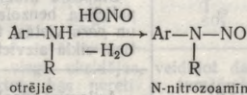
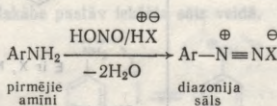
Ar trešajiem amīniem šīs reakcijas nenotiek.

Arilamīni, tāpat kā alkilamīni, ar halogēnalkāniem veido alkilarilamīnus, bet ar karbonskābēm un karbonskābju atvasinājumiem — acetilatvasinājumiem (anilīns veido anilīdus).

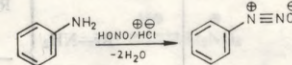
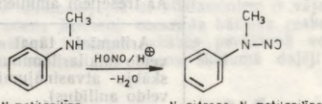
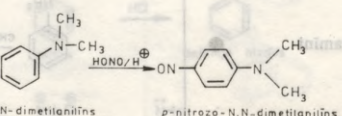
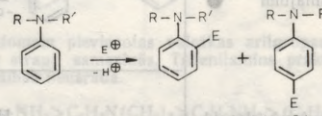
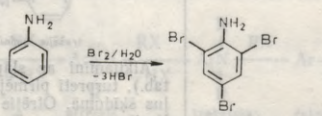
Alkilarilamīni



Acetilatvasinājumi

2. Reakcijas ar slāpekļpaskābi (S_N)

Alkilamīni ar slāpekļpaskābi veido spirtus (sk. 7.11. tab.), turpretī pirmjie arilamīni — stabils diazonija sāls šķīdumā. Otrjie arilamīni, tāpat kā alkilamīni, veido N-nitrozoamīnus. Trešjie arilamīni sakarā ar palielinātu cikla nukleofilitāti nitrozejas pie cikla C atoma. Trešjie

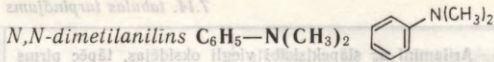
<p>Pirmējie amini</p>	<p>alkilamīni, kā jau minēts iepriekš, ar slāpekļpaskābi izoleļamams produktus neveido.</p>  <p>fenildiazonija hlorīds jeb benzoldiazonija hlorīds</p>
<p>Otrējie amini</p>	 <p>N-nitrozo-N-metilanilīns</p>
<p>Trešējie amini</p>	 <p>N,N-dimetilanilīns</p> <p>p-nitrozo-N,N-dimetilanilīns</p>
<p>Benzola cikla reakcijas</p>	 <p><i>orto</i> un <i>para</i> izomēri</p> <p>E ir X, NO₂, SO₃H</p> <p>Slāpekļa atoma nedalītā elektronu pāra delokalizācija palielina benzola cikla elektronu blīvumu, it īpaši <i>orto</i> un <i>para</i> vietās; tas arī atvieglo ar elektrofilajiem reaģentiem ciklā aizvietotu arilamīnu iegūšanu.</p>
<p>Halogenēšana (S_E)</p>	<p>Arilamīni viegli halogenējas. Bromējot anilīnu ar bromīdēni, jau istabas temperatūrā veidojas tribromatvasinājums.</p>  <p>2,4,6-tribromanilīns</p>

Nitrēšana (S_E)	<p>Arilamīni ar slāpekļskābi viegli oksidējas, tāpēc pirms nitrēšanas aminogrupu «aizsargā» acilējot. Iegūtos produktus hidrolizējot, iegūst nitroanilīnus.</p>
<p>Arilamīni</p> <p>Arilamīni</p> <p>Arilamīni</p> <p>Arilamīni</p>	<p>acetoniīds</p> <p>p-nitroacetoniīds (ari arto izomērs)</p> <p>o-nitroanilīns</p> <p>p-nitroanilīns</p>
Sulfurēšana (S_E)	<p>Arilamīnus sulfurējot ar sērskābi, vispirms veidojas arilamonija sulfāts. To karsējot, rodas sulfanilskābe.</p>
<p>Arilamīni</p> <p>Arilamīni</p> <p>Arilamīni</p>	<p>fenilamonija sulfāts</p> <p>p-aminobenzolsulfoskābe (sulfanilskābe)</p> <p>Sulfanilskābe pastāv iekšēja sāls veidā.</p>
Oksidēšanas reakcija	<p>Arilamīni viegli oksidējas, veidojot dažādus oksidēšanas produktus, kas nereti ir tumšā krāsā. Oksidējot anilīnu ar $K_2Cr_2O_7$ sērskābes klātbūtnē, iegūst «anilīnmelno», ko lieto par melno krāsvielu.</p>

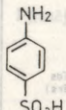
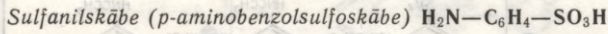
Svarīgākie pārstāvji

Anilīns $C_6H_5NH_2$

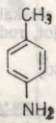
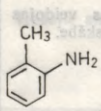
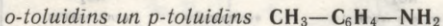
Izejviela krāsvielu, ārstniecības preparātu, antioksidantu, kaučuka vulkanizatoru un citu savienojumu ražošanai.



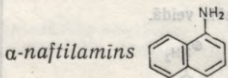
Izejviela krāsvielu un sprāgstvielu ražošanai.



Izejviela azokrāsvielu ražošanai. Paātrina betona cietēšanu. Sulfanilskābes amīdu un tā atvasinājumus izmanto ārstniecības preparātu (strep-tocīda, norsulfazola, sulfadimezīna u. c.) ražošanai.



Izejvielas krāsvielu ražošanai.



Izejviela azokrāsvielu rūpniecībā. Sulfurējot α -naftilamīnu, iegūst naf-tionskābi (1-aminonaftalin-4-sulfoskābi), kas arī ir izejviela krāsvielu ražošanai.

7.3. DIAZOSAVIENOJUMI UN AZOSAVIENOJUMI

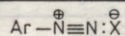
Diazosavienojumi un azosavienojumi satur azogrupu $-N=N-$.

Diazosavienojumos funkcionālā grupa (diazogrupa) saistīta ar vienu ogļūdeņraža atlikumu, azosavienojumos — ar diviem ogļūdeņražu atliku-miem. Diazonija sāļi satur grupu $\oplus N \equiv N$.

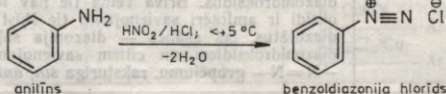
Diazosavienojumu struktūra	Atsevišķi pārstāvji	Savienojuma nosaukums
Arēndiazonija sāļi $\text{Ar}-\overset{\oplus}{\text{N}}\equiv\overset{\ominus}{\text{N}}\text{X}$ X ir Cl, Br, NO_3 u. c.		Benzoldiazonija hlorīds
Arēndiazonija atvasinājumi $\text{Ar}-\overset{\ominus}{\text{N}}=\overset{\oplus}{\text{N}}-\text{OH}$ <i>sin-(cis)-</i> $\text{Ar}-\overset{\oplus}{\text{N}}=\overset{\ominus}{\text{N}}-\text{OH}$ <i>anti-(trans)-</i>		Benzol- <i>sin</i> -diazohidroksīds Benzol- <i>anti</i> -diazohidroksīds
Arēndiazotāti $\text{Ar}-\overset{\oplus}{\text{N}}\equiv\overset{\ominus}{\text{N}}\text{O}^-\text{M}^{\oplus}$		Kālija benzol- <i>sin</i> -diazotāts Kālija benzol- <i>anti</i> -diazotāts
Azoarēni $\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{Ar}$ <i>cis</i> un <i>trans</i> izomēri		<i>trans</i> -azobenzols <i>cis</i> -azobenzols

7.

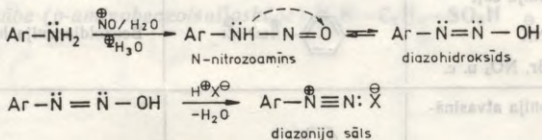
7.3.1. ARĒNDIAZONIJA SĀĻI



Iegūšanas metode. Svarīgākā arēndiazonija sāļu iegūšanas metode ir pirmējo arilamīnu diazotēšana — reakcija ar slāpekļpaskābi vai tās atvasinājumiem minerālskābju klātbūtnē (*P. Griss, 1858*). Diazotēšanas reakciju veic pazeminātā temperatūrā ($0-+5^\circ\text{C}$), jo diazonija sāļi ir nestabili.

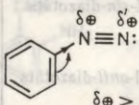


Diazotēšanas reakcija sākas ar aminogrupas nitrozēšanu. Nitrozētājs ir nitrozonijs katjons NO^\oplus , kas rodas reakcijas vidē, protonējoties slāpekļpaskābei. Reakcijas starpprodukts ir N-nitrozoamins, kas skābā vidē, atšķeloties protonam un pievienojoties skābekļa atomam, veido diazohidroksīdu. Skābā vidē diazohidroksīds viegli atšķel molekulu ūdens un pārveidojas par diazonija sāli.



Kristāliskā veidā arildiazonija sāļus parasti neizmanto, jo tie ir eksplozīvi. Rūpniecībā iegūst diazonija sāļu ūdens šķīdumus, ko lieto citām reakcijām. Kristāliskus diazonija sāļus var iegūt, arilaminus diazotējot ar alkilnitrītiem ($\text{RO}-\text{NO}$) spirta šķīdumā un iegūto sāli izgulsnējot ar dietilēteri.

Fizikālās un ķīmiskās īpašības. Arildiazonija sāļi ir bezkrāsas kristāliskas vielas, labi šķīst ūdenī. Sāļi sausā stāvoklī ir nestabili un ļoti eksplozīvi.



Arildiazonija katjons ir konjugēta sistēma. Uz abiem slāpekļa atomiem ir sadalīts pozitīvs lādiņš, pie tam slāpekļa atoms, kas atrodas tuvāk ciklam, ir elektronegatīvāks un izraisa elektronu nobīdi trīskāršajā saitē.

Diazonija sāļiem raksturīgas divu veidu reakcijas: reakcijas, kurās slāpekklis saglabājas, un reakcijas, kurās slāpekklis izdalās.

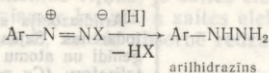
7.16. tabula

Diazonija sāļu reakcijas

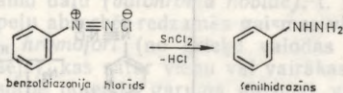
<p>Reakcijas, kurās slāpekklis saglabājas</p> <p>1. Diazotātu veidošanās Telpiskā (<i>sin, anti</i>) izomērija</p>	$\text{Ar}-\overset{\oplus}{\text{N}}\equiv\overset{\oplus}{\text{N}}:\text{X}^\ominus \xrightarrow[\text{HX} (-\text{H}_2\text{O})]{\text{NaOH} (-\text{NaX})} \text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{OH}$ <p style="text-align: center;">diazonija sāls diazohidroksīds</p> $\begin{array}{c} \text{Ar}-\text{N} \\ \\ \text{N}=\text{O} \oplus \text{Na} \end{array} \xrightarrow[\text{HX}]{\text{NaOH}} \begin{array}{c} \text{Ar}-\text{N} \\ \\ \oplus \text{Na}-\text{O} \end{array}$ <p style="text-align: center;">anti-diazotāts sin-diazotāts</p> $\text{Ar}-\text{NH}-\overset{\oplus}{\text{N}}=\text{O}$ <p style="text-align: center;">N-nitrozoamins</p>
	<p>Diazonija sāļu šķīdumi ar sārmu ($\text{pH} \geq 10$) veido diazohidroksīdus. Brīvā veidā tie nav iegūti. Diazohidroksīdi ir amfotēri savienojumi: tie šķīst sārma, veidojot diazotātus, bet skābes — diazonija sāļus. Diazotātiem, diazohidroksīdiem un citiem savienojumiem, kas satur $-\text{N}=\text{N}-$ grupējumu, raksturīga <i>sin, anti</i> izomērija.</p>



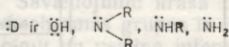
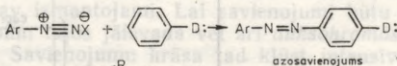
2. Reducēšanas reakcijas



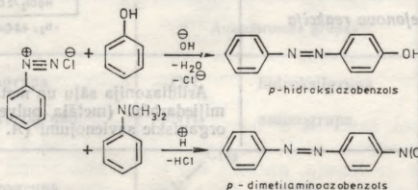
Arildiazonija sāļus reducējot, veidojas arilhidrazīni.



Pēc šīs reakcijas fenilhidrazīnu iegūst rūpniecībā.

3. Azosametināšanas reakcijas (S_E)

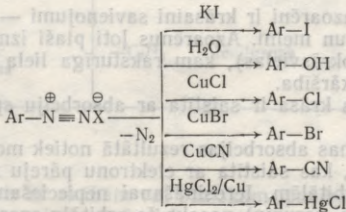
Arildiazonija sāļi viegli reaģē ar fenoliem (vāji bāziskā vidē) un aminiem (vāji skābā vidē), veidojot azosavienojumus. Uz azosametināšanas reakciju pamatojas azokrāsvielu ražošana.

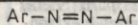
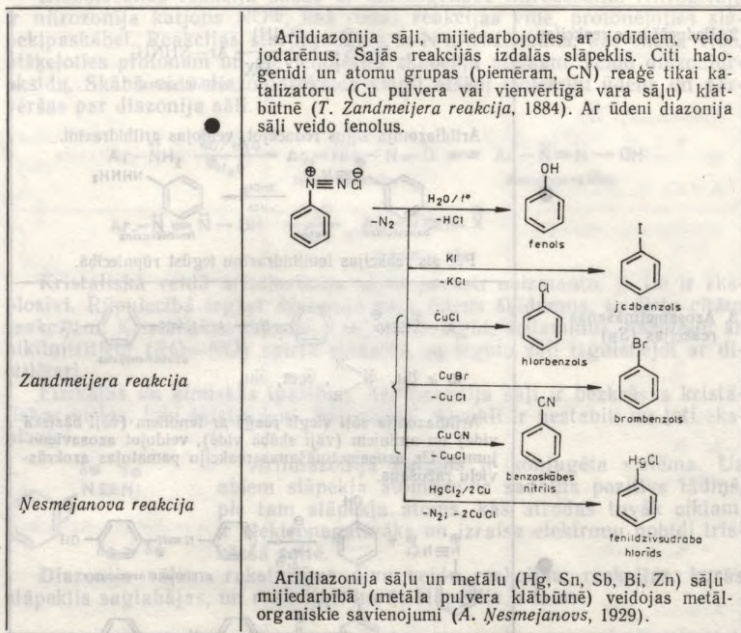


Azosametināšanas reakcija parasti noris *para* vietā, bet, ja tā aizņemta, — *orto* vietā attiecībā pret elektron-donoriem aizvietotājiem.

Azosametināšana, tāpat kā nitrēšana, sulfurēšana un halogēnēšana, ir elektrofilā aizvietošanas reakcija. Arildiazonija katjons $\text{Ar}-\overset{\oplus}{\text{N}}\equiv\overset{\ominus}{\text{N}}$ ir spēcīgs elektrofilis reagens.

Reakcijas, kurās slāpekļs izdalās





7.3.2. AZOĀRĒNI. AZOKRĀSVIELAS

Azoarēni satur azogrupu, kas savienota ar divām arilgrupām. Svarīgākā azoarēnu iegūšanas metode ir azosametināšana: arēndiazonija sāļu reakcija ar fenoliem, naftoliem, amīniem un to atvasinājumiem (sk. 7.16. tab.).

Visi azoarēni ir krāsaini savienojumi — dzelteni, oranži, sarkani, zili, pat zaļi un melni. Azoarēnus ļoti plaši izmanto par sintētiskām krāsvielām (azokrāsvielas), kam raksturīga liela nokrāsu dažādība un ražošanas vienkāršība.

Vielas krāsa ir saistīta ar absorbciju spektra redzamajā daļā (400—800 nm).





Gaismas absorbcijas rezultātā notiek molekulu elektronu sistēmu ierosināšana, kas saistīta ar elektronu pāreju no aizņemtajām uz neaizņemtajām orbitālēm. Ierosināšanai nepieciešamo enerģiju (absorbētās gaismas viļņa garumu) nosaka šo orbitāļu enerģiju starpība, kas savukārt at-

karīga no molekulu uzbūves. Savienojumi ar vienkāršām σ saitēm absorbē ultravioletās spektra daļas gaismas viļņus, jo saites elektronus spēj ierosināt tikai lielākas enerģijas gaismas kvanti. π saites elektronus ierosina nelielas enerģijas gaismas kvanti, un tie absorbē redzamās spektra daļas gaismas viļņus.

Konjugētajās sistēmās elektronu ierosināšanas enerģija ir vismazāka. Pastiprinoties konjugācijai, absorbcijas apgabals nobīdās uz garo viļņu pusi un sasniedz spektra redzamo daļu (*batohroma nobīde*), t. i., savienojumi kļūst krāsaini. Vielas spēju absorbēt redzamās gaismas viļņus nosaka nepiesātinātās grupas — *hromofori* (no grieķu valodas vārdiem *chrōma* + *phoros* — krāsas nesējs), kas satur vienu vai vairākas dubultsaites. *Hromoforās grupas* absorbē noteikta garuma gaismas viļņus un piešķir savienojumam krāsu.

Hromoforo grupu izraisītā vielu krāsa nereti ir maz intensīva, un savienojumi par krāsvielām nav izmantojami. Lai savienojumi būtu krāsvielas, bez hromoforām grupām tajos jāievada vēl arī *auksohromās grupas* (krāsas pastiprinātāji). Savienojumu krāsa tad kļūst intensīva, un tie derīgi par krāsvielām. Auksohromās grupas ir elektrondonorās grupas, kas paplašina konjugēto sistēmu un veicina intensīvu absorbciju spektra redzamajā daļā.

7.

Hromoforās grupas	Auksohromās grupas
$-\text{N}=\text{N}-$ azogrupa	$-\text{OH}$ hidroksilgrupa
$-\text{N}=\text{O}$ nitrozogrupa	$-\text{NH}_2$ aminogrupa
 nitrogupā	 dimetilaminogrupa
$-\text{C}=\text{O}$ karbonilgrupa	$-\text{OCH}_3$ metoksigrupa
 alkenilgrupa	$-\text{X}$ halogēns
 hinoīdās struktūras	$-\text{C}_6\text{H}_5$ fēnilgrupa

Auksohromās grupas nereti ir ar skābām vai bāziskām īpašībām (skābās vai bāziskās krāsvielas) un veicina krāsvielu saistīšanos ar šķiedru.

	difenils (bezkrāsas)
	azobenzols (sarkanā krāsā; nav krāsviela)
	p-hidroksiazobenzols (dzeltena krāsviela)
	p-N,N-dimetilaminoazobenzols (dzeltenoranža krāsviela)

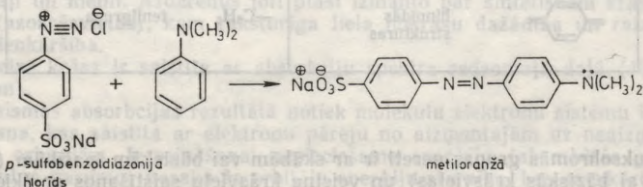
7.17. tabula

Absorbēto viļņu garumi un krāsas

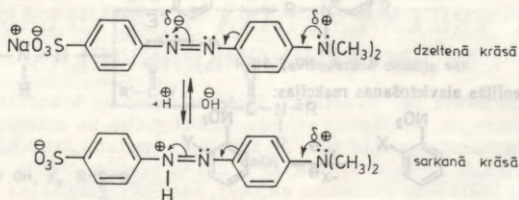
λ , nm	Absorbētā spektra krāsa	Redzamā krāsa
400—450	Violeta	Zaļgandzeltena
450—480	Zila	Dzeltena
480—490	Gaiši zila	Oranža
490—560	Zaļa	Purpurkrāsa
580—590	Dzeltena	Zila
590—605	Oranža	Gaiši zila
605—730	Sarkana	Zilzaļa

Azokrāsvielas ir ūdenī šķīstošas vai arī taukos šķīstošas. Nešķīstošās azokrāsvielas bieži sintezē tieši uz šķiedras. Krāsojamo materiālu apstrādā ar fenolu, naftolu vai to atvasinājumu sārmainu šķīdumu un pēc tam iegremdē aukstā ($< +5^{\circ}\text{C}$) arildiazonija sāls šķīdumā. Azosamētināšanas process un azokrāsvielas veidošanās notiek uz šķiedras.

Daudzus azosavienojumus izmanto analītiskajā ķīmijā par indikatoriem: aminoazosavienojumi skābā vidē (protonējoties) un hidroksiazosavienojumi bāziskā vidē (veidojot anjonu) maina krāsu uz garo viļņu pusi (batohroma nobīde). Par indikatoru plaši izmanto metiloranžo (heliantīnu), ko iegūst sulfobenzoldiazonija hlorīda un dimetilānilīna azosamētināšanas reakcijā.



Metiloranža atkarībā no vides pH maina krāsu: bāziskā un neitrālā vidē tā ir dzeltena, skābā vidē — sarkana. Krāsas maiņa saistīta ar protonēšanos pie slāpekļa atoma.



Protonētiem aminoazosavienojumiem raksturīga krāsojuma padziļināšanās (dzeltens → sarkans).

Mūsdienās ir sintezēts ļoti daudz dažādu azokrāsvielu. Tā ir viena no svarīgākajām krāsvielu grupām. Šīs krāsvielas plaši izmanto laku un krāsu, gumijas, poligrāfijas, ādu, plastmasu ražošanā un tekstilrūpniecībā. Vairāk nekā puse no visām krāsvielām, ko lieto rūpniecībā, ir azokrāsvielas.

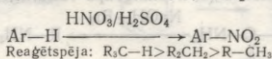
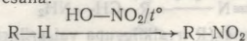
7.

7.4. PĀRSKATS PAR OĢĻUDEŅRAŽU SLĀPEKĻA ATVASINĀJUMIEM

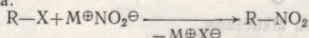
Nitrosavienojumi

Legūšanas metodes (sk. arī 7.1.2. un 7.1.3.)

1. Alkānu (arēnu) nitrēšana:



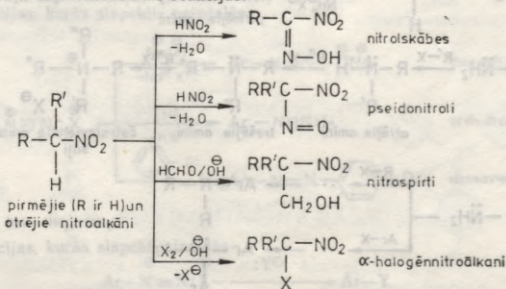
2. Nitritu alkilēšana:

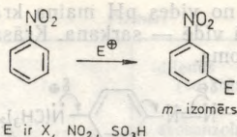


M ir Ag, Na, K

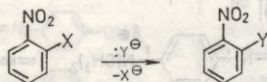
Nitrosavienojumu reakcijas (sk. arī 7.1.2. un 7.1.3.)

1. Elektrofilās aizvietošanas reakcijas:



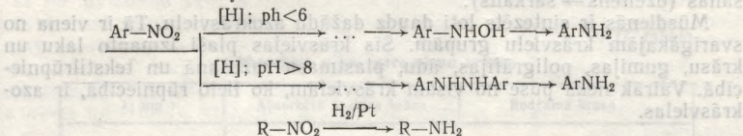


2. Nukleofilās aizvietošanas reakcijas:



Y ir OH, RO, CN, neitrāli reaģenti: H₂O, NH₃, R-NH₂

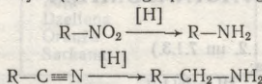
3. Reducēšanas reakcijas:



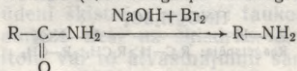
Aminī

Iegūšanas metodes (sk. arī 7.2.2. un 7.2.5.)

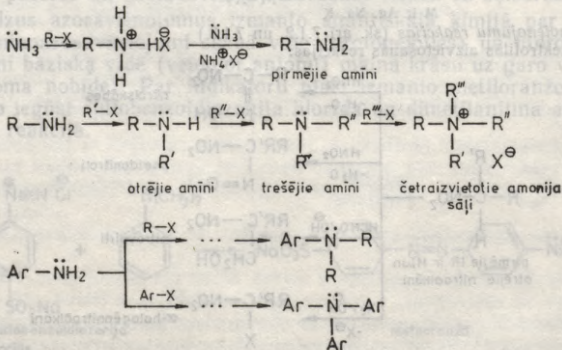
1. Reducēšanas reakcijas (R ir alkilgrupa vai arilgrupa):



2. Skābju amīdu noārdīšana (R ir alkilgrupa vai arilgrupa):

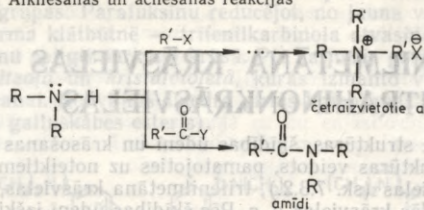


3. Amonjaka un amīnu alkilēšana:



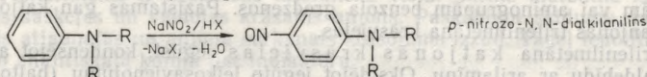
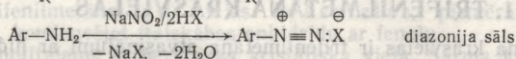
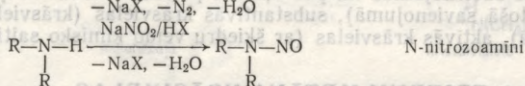
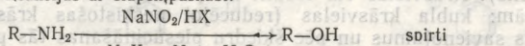
Aminu reakcijas (sk. arī 7.2.2. un 7.2.5.)

1. Alkilēšanas un acilēšanas reakcijas

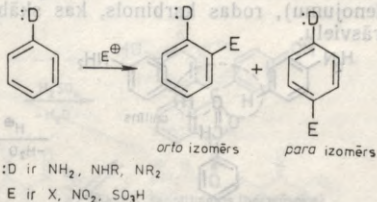


Y ir OH, X, R-C-O

2. Reakcijas ar slāpekļpaskābi:

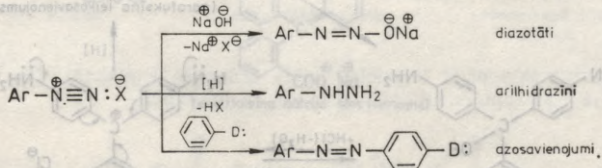


3. Elektrofilās aizvietošanas reakcijas:



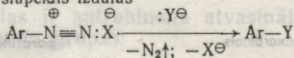
Arēndiazonija sāļu reakcijas (sk. arī 7.3.1.)

1. Reakcijas, kurās slāpekklis neizdalās:



:D ir OH, NH₂, NR₂

2. Reakcijas, kurās slāpekklis izdalās



:Y ir OH, I, Cl, Br, CN, HgCl

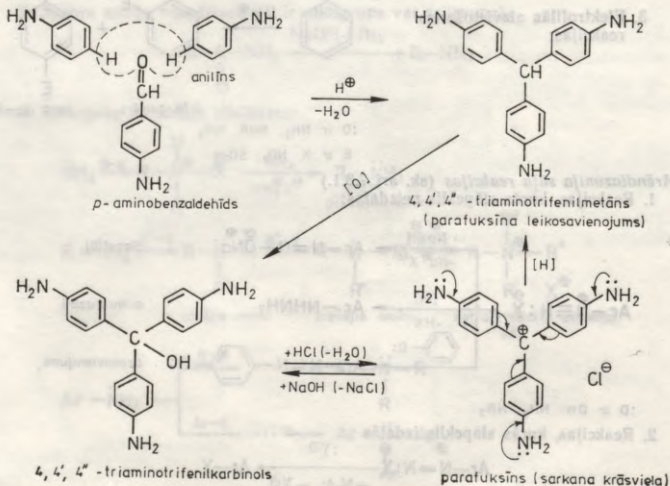
8. TRIFENILMETĀNA KRĀSVIELAS UN ANTRAHINONKRĀSVIELAS

Krāsvielas iedala pēc struktūras, šķīdības ūdenī un krāsošanas īpatnībām. Iedalījums pēc struktūras veidots, pamatojoties uz noteiktiem struktūrelementiem: azokrāsvielas (sk. 7.3.2.), trifenilmetāna krāsvielas, antrahinonkrāsvielas, indigoidās krāsvielas u. c. Pēc šķīdības ūdenī izšķir anjonās (skābās) krāsvielas (krāsains anjons), katjonās (bāziskās) krāsvielas (krāsains katjons). Krāsvielas var iedalīt arī pēc krāsošanas tehnoloģiskajām īpatnībām: kubla krāsvielas (reducējot nešķīstošas krāsvielas, iegūst šķīstošus savienojumus un pēc šķiedru piesūcināšanas tās pārvērš atpakaļ nešķīstošā savienojumā), substantīvās krāsvielas (krāsviela tieši fiksejas šķiedrā), aktivās krāsvielas (ar šķiedru veido ķīmisko saiti) u. c.

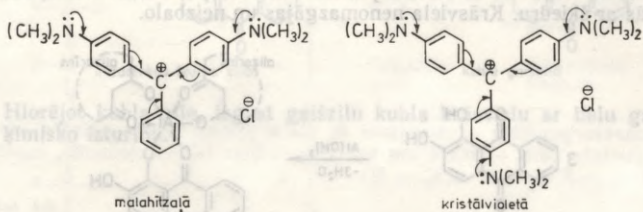
8.1. TRIFENILMETĀNA KRĀSVIELAS

Trifenilmetāna krāsvielas ir trifenilmetāna atvasinājumi ar hidroksilgrupām vai aminogrupām benzola gredzenos. Pazīstamas gan katjonās, gan anjonās trifenilmetāna krāsvielas.

Trifenilmetāna katjonās krāsvielas iegūst, kondensējot arēncarbaldēhīdu ar arilamīnu. Oksidējot iegūto leikosavienojumu (balto savienojumu), rodas karbinols, kas skābā vidē veido aminotrifenilmetāna krāsvielu.

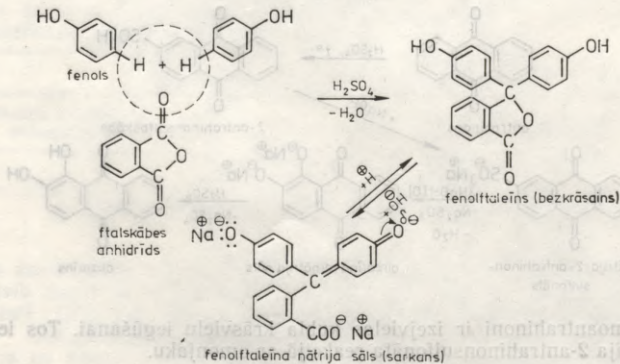


Aminotrifenilmetāna krāsvielas katjonu stabilizē trīs elektrononorās aminogrupas. Parafuksīnu reducējot, no jauna veidojas leikosavienojums, bet sārma klātbūtnē — trifenilkarbinola atvasinājums. *Parafuksīns* krāso kokvilnu spilgti sarkanā krāsā. Pie katjonās grupas krāsvielām pieder arī *malahītzaiļa* un *kristālvioletā*, kuras izmanto vilnas, zīda un kokvilnas krāsošanai. Kokvilnas šķiedru pirms krāsošanas kodina ar tannīnu (glikozes un galluskābes esteri).



Trifenilmetāna anjonās krāsvielas, piemēram, *fenolftaleīnu* iegūst, kondensējot ftalskābes anhidrīdu ar fenolu.

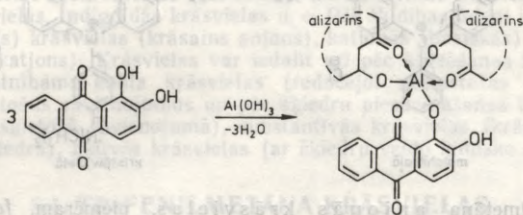
Fenolftaleīns ir bezkrāsas kristāliska viela. Sārma klātbūtnē laktona cikls sašķeļas un veidojas krāsains anjons. Paskābinot šķīdumu, laktona cikls atjaunojas un anjona sarkanais krāsojums izzūd. Tādēļ fenolftaleīnu lieto analītiskajā ķīmijā par indikatoru.



8.2. ANTRAHINONKRĀSVIELAS

Antrahinokrāsvielas ir antrahinona atvasinājumi, kuru molekulās ir hidroksilgrupas un aminogrupas.

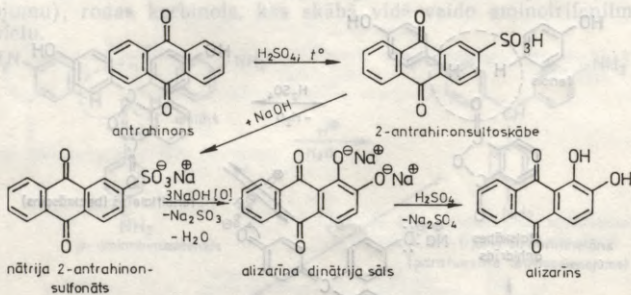
Svārigā antrahinonkrāsviela ir *alizarīns*, kuru lieto vilnas un kokvilnas krāsošanai. Alizarīns ir kodināmā krāsviela. Ar metālu joniem veido krāsainus kompleksus: ar Al(III) — spilgti sarkanu kompleksu, ar Cr(III) — brūnganvioletu, ar Fe(III) — violetu. Kompleksu veidošanās, krāsojot ar alizarīnu, ir pamatā krāsošanas tehnoloģijai. Pirms krāsošanas šķiedru kodina ar alumīnija, dzelzs vai hroma acetātu. Apstrādājot audumu ar tvaiku, etiķskābes sāļi hidrolizējas un uz šķiedras veidojas metālu(III) hidroksīdi. Alizarīns ar metālu joniem veido nešķīstošu krāsvielu, kas labi saistās ar šķiedru. Krāsviela nenomazgājas un neizbalo.



alizarīns (1,2-dihidroksi-antrahinons)

spilgti sarkana krāsviela

Alizarīnu iegūst, sulfurējot antrahinonu un iegūto sulfoskābes sāli, klātesot nātrija hlorātam (oksidētājs), sakausē ar sārmu.

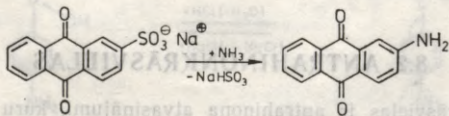


nātrija 2-antrahinon-sulfonāts

alizarīna dinātrija sāļi

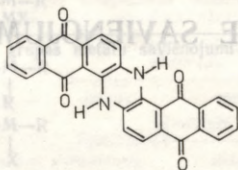
alizarīns

Aminoantrahinoni ir izejvielas kuba krāsvielu iegūšanai. Tos iegūst no nātrija 2-antrahinonsulfonāta reakcijā ar amonjaku.

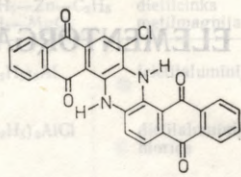


2-aminoantrahinons

— 2-aminoantrahinonu sakausējot ar sārmu, klātesot oksidētājam, veidojas indantrēna krāsviela, kam raksturīga liela gaismiturība.



indantrēns (kubla zili) (āi)



kubla gaišzilā

Hlorējot kubla zilo, iegūst gaišzilu kubla krāsvielu ar lielu gaismas un ķīmisko izturību.

8.

<p>Metālorģaniskie savienojumi</p>	<p>Metālorģaniskie savienojumi</p>
<p>Metālorģaniskie savienojumi</p>	<p>Metālorģaniskie savienojumi</p>
<p>Metālorģaniskie savienojumi</p>	<p>Metālorģaniskie savienojumi</p>
<p>Metālorģaniskie savienojumi</p>	<p>Metālorģaniskie savienojumi</p>



9. ELEMENTORGANISKIE SAVIENOJUMI

Elementorganiskie savienojumi ir vielu grupa, kuros oglekļa atoms veido ķīmisko saiti ar metāliem vai nemetāliem (C — elements, izņemot C — X, C — S, C — O un C — N).

9.1. tabula

Svarīgāko elementorganisko savienojumu iedalījums

Nosaukums	Struktūras īpatnības
Metālorganiskie savienojumi	C—M M ir Li, Na, K, Cu, Ag un citi I grupas metāli; Mg, Zn, Hg un citi II grupas metāli; Al un citi III grupas metāli; Sn, Pb un citi IV grupas metāli
Silīcijorganiskie savienojumi	C—Si
Fosfororganiskie un arsēnorganiskie savienojumi	C—P C—As

R_nM

9.1. METĀLORGANISKIE SAVIENOJUMI

Metālorganiskos savienojumus klasificē pēc metāla novietojuma elementu periodiskajā sistēmā. Tie var būt dažāda tipa — ar vienu, diviem vai vairākiem ogļūdeņražu atlikumiem molekulā (sk. 9.2. tab.). Pastāv vienkārši (R₂M) vai jaukti (R—MX) metālorganiskie savienojumi.

Savienojuma nosaukumu atvasina no ogļūdeņraža atlikuma un ar to saistītā metāla nosaukuma.

9.2. tabula

Metālorganisko savienojumu tipi un nomenklatūra

I grupas metālu savienojumi R—M	▶ CH ₃ Na metilnātrijs
------------------------------------	-----------------------------------



II grupas metālu savienojumi R—M—R R—MX	▶ C ₂ H ₅ —Zn—C ₂ H ₅ CH ₃ —MgCl	dietilcinks metilmagnija hlorīds
III grupas metālu savienojumi R—M—R R R—M—R X R—M—X X	▶ (C ₂ H ₅) ₃ Al (C ₂ H ₅) ₂ AlCl C ₂ H ₅ AlCl ₂	trietilaluminijs dietilaluminija hlorīds etilaluminija dihlorīds
IV grupas metālu savienojumi R R—M—R R R ₃ MX R ₃ MX ₂ R—MX ₃	▶ (C ₂ H ₅) ₄ Pb CH ₃ SnCl ₃	tetraetilsvins metilalvas trihlorīds

9.1.1. IEGŪŠANAS METODES

Metālorganiskos savienojumus iegūst metālu un halogēnogļūdeņražu tiešā reakcijā vai arī, aizvietojot metālorganiskos savienojumos vienu metālu ar otru. Alumīnijorganiskiem un svīnorganiskiem savienojumiem ir specifiskas iegūšanas metodes.

9.3. tabula

Metālorganisko savienojumu iegūšanas metodes

Metāla iedarbība ar halogēnogļūdeņražiem	$\text{R-X} \xrightarrow[\text{M}\oplus\text{X}\ominus]{2\text{M/ēteris}} \text{R-M}$
	$\text{R-X} \xrightarrow{\text{Mg/ēteris}} \text{R-MgX}$ <p>RX reaģētspēja: RI > RBr > RCl</p>
	<p>Halogēna atoma aizvietošanu halogēnogļūdeņražos ar metālu izmanto I, II un III grupas metālorganisko savienojumu iegūšanai. Metālu tiešā iedarbība notiek bezūdens (absolūtā) dietilētera vai tetrahidrofurāna šķīdumā (veidojas solvatēti metālorganiskie savienojumi).</p>
	$\begin{array}{l} \delta\ominus \quad \delta\oplus \\ \text{R-Li} \quad \nearrow \quad \text{O} \text{ (C}_2\text{H}_5\text{)}_2 \\ \quad \quad \quad \searrow \quad \text{O} \text{ (C}_2\text{H}_5\text{)}_2 \\ \delta\ominus \quad \delta\oplus \\ \text{R-MgX} \quad \nearrow \quad \text{O} \text{ (C}_2\text{H}_5\text{)}_2 \\ \quad \quad \quad \searrow \quad \text{O} \text{ (C}_2\text{H}_5\text{)}_2 \end{array}$ <p>litijorganisko un magnijorganisko savienojumu solvatācija ar ētera molekulām</p>
	Tieši aizvietot halogēna atomu ar nātriju neizdodas.

metāla dabas var veidoties polāra vai nepolāra kovalentā saite. Savienojumos ar stipri polārām saitēm pastāv jonu saistības veids (sk. 9.4. tab.).

$\begin{array}{c} \delta\ominus \quad \delta\oplus \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}-\text{M} \end{array}$	polārā kovalentā saite
CH_3-Li	metilītijs
$\begin{array}{c} \diagdown \quad / \\ \text{C}-\text{M} \end{array}$	nepolārā (mazpolārā) kovalentā saite
$(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$	tetrametilalva
$\begin{array}{c} \diagdown \quad / \\ \text{C}:\text{M}^\oplus \end{array}$	jonu tipa saite
$\text{HC}\equiv\text{C}^\ominus:\text{K}^\oplus$	kālija acetilenīds

9.4. tabula

Dažu metālorganisko savienojumu jonu saites īpatsvars saitē C—M

Atomu elektro-negativitāte*	Jonu saites īpatsvars, %	
	$\begin{array}{c} \delta\oplus \delta\oplus \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}-\text{M} \end{array}$	$\begin{array}{c} \ominus \quad \oplus \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}:\text{M} \end{array}$
K 0,8	CH_3K 31	$\text{CH}\equiv\text{C}^\ominus:\text{K}^\oplus$ 44
Na 0,9	CH_3Na 29	$\text{CH}\equiv\text{C}^\ominus:\text{Na}^\oplus$ 40
Li 1,0	CH_3Li 27	$\text{CH}\equiv\text{C}^\ominus:\text{Li}^\oplus$ 39
Mg 1,2	$(\text{CH}_3)_2\text{Mg}$ 20	$(\text{CH}\equiv\text{C})_2:\text{Mg}^{2\oplus}$ 31

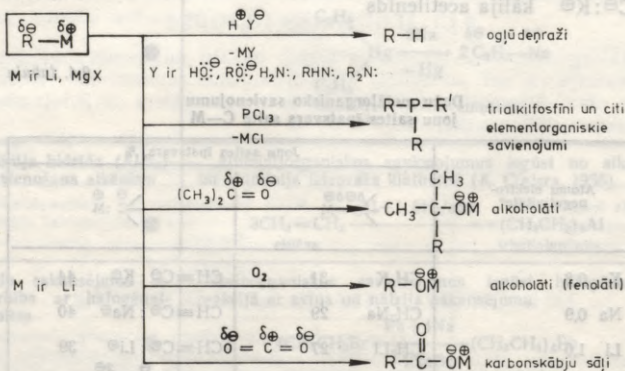
* Oglekļa elektronegativitāte ir 2,5.

Metālorganiskie savienojumi ir bezkrāsas šķidrums vai kristāliskas vielas. Alkānu rindas nātrijorganiskie un kālijorganiskie savienojumi nešķīst organiskajos šķīdinātājos. Visi dzīvsudraba un svina savienojumi ir stipri indīgi, tie īpaši viegli gaistošie dialkildzīvsudraba un tetraalkilsvina atvasinājumi.

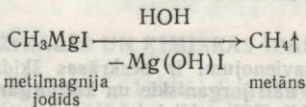
Metālorganisko savienojumu fizikālās konstantes

Formula	Nosaukums	Kuš. temp., °C	Virš. temp., °C	Blīvums d_4^{20}
$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{AlH}$	Dietilalūminija hidrīds	-50	59 (0,5 mm Hg)	0,808
$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{Al}$	Trietilalūmiņijs	-52	207 (sad.)	0,837
$(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$	Tetrametilalva	—	78	1,291
$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{Pb}$	Tetraetilsvins	-136	≈ 200 (sad.)	1,652
$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{Zn}$	Dietilcinks	-28	118	1,245
$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{Hg}$	Dietildzīvsudrabs	—	159	2,469

Metālorganiskie savienojumi viegli reaģē ar vielām, kas satur kustīgu ūdeņradi, dažādu elementu halogēnīdiem (PCl_3 , AlCl_3 , SnCl_4 u. c.), karbonilgrupu saturošiem savienojumiem un oglekļa dioksīdu. Piemēram, litijorganiskajiem un magnijorganiskajiem savienojumiem raksturīgas šādas reakcijas:



Ja CH_3MgI reaģē ar savienojumiem, kuru molekulās ir kustīgais ūdeņraža atoms (ūdens, spirti, amini, acetilēni), veidojas metāns.



Izmērot metāna tilpumu, var kvantitatīvi noteikt savienojumus, kas satur aktīvo ūdeņradi (*Cugajeva—Cerevitinova metode*, 1902).

9.1.3. SVARIGĀKIE PĀRSTĀVJI

Litijorganiskie un nātrijorganiskie savienojumi R—Li R—Na

Sos savienojumos bieži izmanto organiskajā sintēzē. Dažus litijorganiskos un nātrijorganiskos savienojumus lieto par iniciatoriem alkenu, alkadiēnu un alkinu polimerizācijas reakcijās.

Magnijorganiskie savienojumi (Griņjāra reaģenti) R—MgX

Tie ir organiskajā sintēzē visplašāk lietotie metālorganiskie savienojumi, jo ir viegli iegūstami un pietiekami aktīvi. Izmanto spirtu, karbonskābju un ketonu iegūšanai.

Alumīnijorganiskie savienojumi (CH₃CH₂)₃Al — trietilalumīnijs (CH₃CH₂)₂AlH — dietilalumīnija hidrīds

Alumīnijorganiskos savienojumus izmanto organiskajā sintēzē.

Trietilalumīniju plaši lieto rūpniecībā metālorganisko katalizatoru iegūšanai. Sos katalizatorus izmanto zemspiediena polietilēna ražošanai (sk. nodaļu par LMS).

Dietilalumīnija hidrīdu izmanto organiskajā sintēzē par spēcīgu reducētāju.

Tetraetilsvins (CH₃CH₂)₄Pb

Lieto par benzīna *antidetatoru*. Izmantojot «etilēto» benzīnu, jāatceras, ka tetraetilsvins ir centrālās nervu sistēmas inde. Organismā var nokļūt arī caur ādu.

9.

9.2. SILĪCIJORGANISKIE SAVIENOJUMI

R_nSi

9.6. tabula

Silīcijorganisko savienojumu tipi un nomenklatūra

Nosaukums	Struktūras īpatnības. Nomenklatūra
Alkilsilāni	RSiH ₃ , R ₂ SiH ₂ , R ₃ SiH, R ₄ Si CH ₃ SiH ₃ metilsilāns (CH ₃) ₂ SiH trimetilsilāns (C ₂ H ₅) ₂ Si(CH ₃)H metildietilsilāns
Alkil(aril)-halogēnsilāni	RSiX ₃ , R ₂ SiX ₂ , R ₃ SiX CH ₃ SiCl ₃ metiltrihlorosilāns (C ₂ H ₅) ₃ SiBr trietilbromsilāns



Nosaukums	Struktūras īpatnības. Nomenklatūra
Silanolī	$R_nSi(OH)_{4-n}$ ▶ $(CH_3)_2Si(OH)_2$ dimetilsilāndiols $(C_6H_5)_3SiOH$ trifenilsilanols
Siloksāni	$R_3Si-O-SiR_3$ ▶ $(CH_3)_3Si-O-Si(CH_3)_3$ heksametildisiloksāns
Silazāni	$R_nSi(NH_2)_{4-n}$ ▶ $(CH_3CH_2)_3SiNH_2$ trietilsilamīns $(CH_3)_3Si-N-Si(CH_3)_3$ heksametildisilazāns $\quad \quad \quad H$
Lielmolekulārie silīcijorganiskie savienojumi	
Polisilāni	$\dots-Si-Si-Si\dots$ $\quad \quad \quad $ $\quad CH_3CH_3CH_3$ $\dots-Si-Si-Si\dots$ polidimetilsilāns $\quad \quad \quad $ $\quad CH_3CH_3CH_3$
$\left(\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -Si- \\ \\ CH_3 \end{array} \right)_n$ $n=9$	▶
Polisiloksāni	$\dots-Si-O-Si-O-Si\dots$ $\quad \quad \quad $ $\quad CH_3 \quad CH_3 \quad CH_3$ $\dots-Si-O-Si-O-Si\dots$ polidimetilsiloksāns $\quad \quad \quad $ $\quad CH_3 \quad CH_3 \quad CH_3$
Polisilazāni	$\dots-Si-N-Si-N-Si\dots$ $\quad \quad \quad $ $\quad CH_3 \quad CH_3 \quad CH_3$ $\dots-Si-N-Si-N-Si\dots$ polidimetilsilazāns $\quad \quad \quad $ $\quad CH_3 H \quad CH_3 H \quad CH_3$

9.2.1. IEGŪŠANAS METODES

Silīcijorganisko savienojumu iegūšanai izmanto Griņjāra reagentus, silīcija reakciju ar halogēnalkāniem vai halogēnārēniem. Polisiloksānus iegūst, kondensējot silanolus, bet polisilazānus —, dihlorsilānam reaģējot ar amīniem.

Silicijorganisko savienojumu iegūšanas metodes

<p>Metālorganiskā sintēze</p>	$\begin{array}{l} \text{SiCl}_4 \\ \text{silīcija} \\ \text{tetrahlorīds} \end{array} \begin{array}{l} \xrightarrow{\text{RMgCl}} \\ \xrightarrow{4\text{RMgCl}} \end{array} \begin{array}{l} \text{RSiCl}_3 \\ \text{R}_4\text{Si} \end{array}$ <p style="text-align: right;">alkil-trihlorosilāns tetraalkilsilāns</p>
<p>Alkilsilāni Alkilhalogēnsilāni</p>	<p>Alkilsilānus un alkilhalogēnsilānus iegūst no silīcija halogēniem un metālorganiskajiem savienojumiem.</p> $\begin{array}{l} \text{SiH}_3\text{Cl} \\ \text{hlor-} \\ \text{silāns} \end{array} \xrightarrow[\text{-MgCl}_2]{\text{CH}_3\text{MgCl}} \text{CH}_3\text{SiH}_3$ <p style="text-align: right;">metil-silāns</p>
<p>Silīcija reakcija ar halogēnalkāniem un halogēnāriem</p> <p>Alkil(aril)-halogēnsilāni</p>	$2\text{RCl} \xrightarrow{\text{Si/Cu; } t^\circ} \text{R}_2\text{SiCl}_2 \quad (>50\%)$ <p style="text-align: right;">dialkildihlor-silāns</p> <p>Reakcijā rodas produktu maisījums, kas satur arī RSiCl_3, RSiHCl_2 un R_3SiCl.</p> <p>Silīcija reakciju ar halogēnogļūdeņražiem izmanto kā rūpniecisku metodi alkilhlorosilānu un arilhlorosilānu iegūšanai. Reakcijā iegūst produktu maisījumu, kurā pārsvarā ir dialkildihlorosilāni un diarildihlorosilāni. Frakcionēti destilējot atdala RSiCl_3, RSiHCl_2, R_3SiCl.</p> $2\text{CH}_3\text{Cl} \xrightarrow{\text{Si/Cu, } \approx 300^\circ\text{C}} (\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ <p style="text-align: right;">dimetildihlor-silāns</p> $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} \xrightarrow{\text{Si/Cu, } \approx 400^\circ\text{C}} \left(\text{C}_6\text{H}_5\right)_2\text{SiCl}_2$ <p style="text-align: right;">difenildihlorosilāns</p>
<p>Alkildihlorosilānu un arildihlorosilānu hidrolīze</p>	$\begin{array}{l} \text{R}_2\text{SiCl}_2 \xrightarrow[\text{-2HCl}]{2\text{H}_2\text{O}/t^\circ} \text{R}_2\text{Si(OH)}_2 \\ \text{R}_3\text{SiCl} \xrightarrow[\text{-HCl}]{\text{H}_2\text{O}} \text{R}_3\text{SiOH} \end{array}$ <p style="text-align: right;">dialkil-silāndiols trialkil-silānols</p>

<p>Silanoli</p>	<p>Alkilhlorsilāni un arilhlorsilāni ar ūdeni viegli hidro- lizējas, veidojot silanolus.</p> $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2 \xrightarrow[\text{-2HCl}]{2\text{H}_2\text{O}} (\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OH})_2$ <p style="text-align: center;">dimetilsilāndiols</p> <p>Dimetilsilāndiols ir kristāliska viela (kuš. t. 101 °C). Silāndioli ir nestabili savienojumi: viegli dehidratējas, veidojot polisiloksānus.</p> $n\text{R}_2\text{Si}(\text{OH})_2 \xrightarrow{-(n-1)\text{H}_2\text{O}}$ <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \text{R} & & \text{R} & & \text{R} \\ & & & & \\ \text{HO}-\text{Si}-\text{O} & - & \text{Si}-\text{O} & - & \text{Si}-\text{OH} \\ & & & & \\ \text{R} & & \text{R} & & \text{R} \end{array}$ <p>polisiloksāns</p> </div>
<p>Silanolu kondensācija</p> <p>Polisiloksāni</p>	<p>Alkilsilāndioli un arilsilāndioli kondensējoties veido polisiloksānus. Kā starpprodukti kondensācijas reakcijā veidojas ciklooligomēri.</p> $n\text{R}_2\text{Si}(\text{OH})_2 \xrightarrow[-3\text{H}_2\text{O}]{-4\text{H}_2\text{O}}$ <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \text{R} & & \text{R} \\ & & \\ \text{R}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{R} \\ & & \\ \text{O} & & \text{O} \\ & & \\ \text{R}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{R} \\ & & \\ \text{R} & & \text{R} \end{array}$ <p>cikloalkilciklotetrasiloksāns</p> </div> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \text{R} & & \text{R} \\ & \diagdown & / \\ & \text{O} & \\ & / & \diagdown \\ \text{R} & & \text{R} \end{array}$ <p>heksaalkilciklotrisiloksāns</p> <p>↓</p> <p>polisiloksāns</p> </div> </div>
<p>Dihlorsilānu reakcija ar amonjaku (amīniem)</p>	$n\text{R}_2\text{SiCl}_2 \xrightarrow[\text{-nHCl}]{n\text{NH}_3}$ <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \text{H} & & \text{R} \\ & & \\ \text{R} & -\text{Si} & -\text{Si}-\text{R} \\ & & \\ \text{H} & & \text{R} \\ & & \\ \text{R} & -\text{Si} & -\text{N}-\text{Si}-\text{R} \\ & & \\ \text{H} & & \text{H} \end{array}$ <p>heksaalkilciklotrisilazāns</p> </div>
<p>Polisilazāni</p>	<p>Ciklosilazāni paaugstinātā temperatūrā veido lineārus polimērus.</p> $\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{Si}-\text{N} \\ & \\ \text{R} & \text{H} \end{array} \left[\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ -\text{Si}-\text{NH}- \\ \\ \text{R} \end{array} \right]_n \begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{Si}-\text{NH}_2 \\ \\ \text{R} \end{array}$ <p style="text-align: center;">polisilazāns</p>

9.2.2. FIZIKĀLĀS IPASĪBAS

Alkilsilāni ir šķīdumi, arilsilāni — kristāliskas vielas. Silīcijorganiskie savienojumi ūdenī nešķīst, bet labi šķīst organiskajos šķīdinātājos.

Sie savienojumi ir hidrofobi (ūdens tos neslapina) (sk. 9.8. tab.).

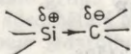
9.8. tabula

Silīcijorganisko savienojumu fizikālās konstantes

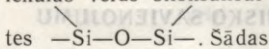
Formula	Nosaukums	Kuś. temp., °C	Virś. temp., °C	Blīvums d_4^{20}
CH ₃ SiCl ₃	Metiltrihlorsilāns	-77,8	65,7	—
(CH ₃) ₂ SiCl ₂	Dimetildihlorsilāns	-76	70,0	1,06
(CH ₃) ₃ SiCl	Trimetilhlorasilāns	-57,7	57,3	0,854
(CH ₃) ₄ Si	Tetrametilsilāns	—	27	0,646
C ₆ H ₅ SiCl ₃	Feniltrihlorsilāns	—	201,5	1,325
(C ₆ H ₅) ₂ SiCl ₂	Difenildihlorsilāns	—	305	1,221
(C ₆ H ₅) ₃ SiCl	Trifenilhlorasilāns	88	378	—

Silīcija atoms ir *sp*³ hibridizācijas stāvoklī. Saite Si—C ir garāka par C—C saiti (sk. 9.1. att.).

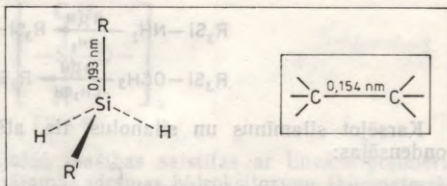
Saite Si—C polarizēta (silīcija atoma elektronegativitāte ir mazāka nekā oglekļa atomam).



Silīcijorganiskie savienojumi nereti ir vielas ar augstu termisko un ķīmisko stabilitāti. Piemēram, alkil- un arilhlorasilānu sadalīšanās notiek temperatūrā virs 500 °C. Liela termiskā izturība ir savienojumiem, kuru molekulas veido siloksānsaites



saites veido arī silīcija dioksīds SiO₂, kurš stabils arī augstās tempera-



9.1. att. Silīcijorganisko savienojumu tetraedriskā konfigurācija un saiņu garumi.

9.9. tabula

Saites Si—Y infrasarkanā absorbcijas spektru raksturīgās valences svārstības

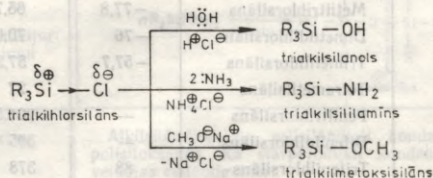
Saite	Viļņu skaits ν , cm ⁻¹
Si—C	700—900
Si—O	1050—1080
Si—O—Si (cikliski un lineāri polimēri)	1010—1090
Si—H	2100—2300

tūrās ($t_{\text{kus SiO}_2} \approx 1750^\circ\text{C}$). Silīcijorganisko savienojumu stipri mazāko termisko izturību (salīdzinājumā ar silīcija dioksīdu) nosaka ar silīcija atomu saistīto grupu oksidācija.

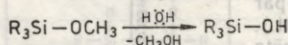
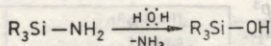
9.2.3. ĶĪMISKĀS ĪPAŠĪBAS

Silīcijorganiskie savienojumi ķīmiskajās reakcijās ir ievērojami aktīvāki par alkāniem. Visaktīvākie ir savienojumi, kuri satur saiti Si—Cl. Mazāk aktīvi ir savienojumi, kuru molekulās ir saite Si—H, Si—O un Si—N.

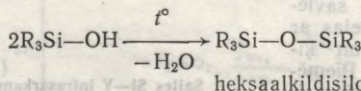
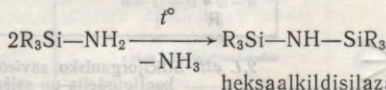
Alkil(aril)hlorosilāni viegli reaģē ar nukleofilajiem reaģentiem.



Sililamīni un alkoksilāni hidrolizējoties veido silanolus:



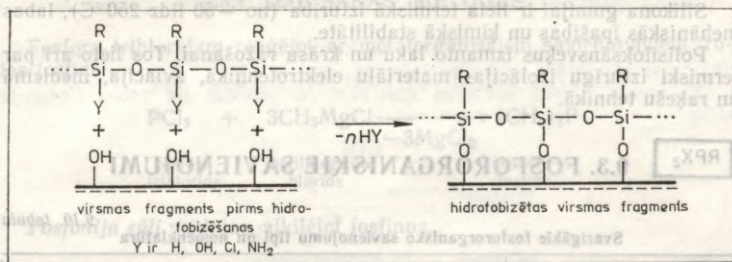
Karsējot silamīnus un silanolus, tie, atšķeļot amonjaku vai ūdeni, kondensējas:



Halogēnsilāni ar diviem halogēna atomiem molekulā reakcijās ar ūdeni, amonjaku vai amīniem veido monomērus, ciklooligomērus (ciklosiloksānus, ciklosilazānus) un polimērus (polisiloksānus, polisilazānus).

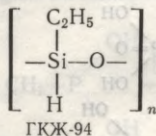
9.2.4. LIELMOLEKULĀRO SILĪCIJORGANISKO SAVIENOJUMU IZMANTOŠANA

Polisiloksānus (silikonus) plaši izmanto par ziezeļļān, kaučukiem, kā arī būvķermeņu hidrofobīzešanai (tie aizsargā materiālus no ūdens uzsūkšanās). No polisiloksāniem celtniecībā visplašāk lieto polietilsiloksānu



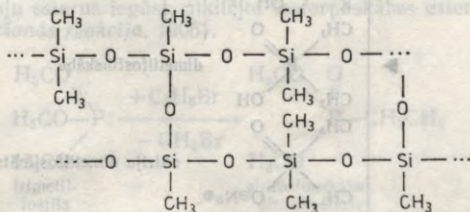
9.2. att. Hidrofobas plēves veidošanās uz aizsargājamā materiāla virsmas.

(preparāts ГКЖ-94). Polissiloksānu uzmiglojumam piemīt teicamas hidrofobas īpašības, un būvkonstrukciju izturība pret atmosfēras iedarbību ievērojami pieaug (tajā pašā laikā netraucējot konstrukciju mitrumam izvaikot atmosfērā). Iestrādājot silikonus apmetumu javā, būvizrādājuma virsma ilgstoši kļūst hidrofoba. Arī kaļķu krāsām un minerālkrāsām var piešķirt hidrofobas īpašības, pievienojot silikonus.



Polissiloksānu hidrofobizējošās īpašības saistītas ar lineāro polimēru funkcionālo grupu un aizsargājamās virsmas hidroksilgrupu (būvmateriāliem — adsorbētais ūdens, audumiem — celulozes molekulu —OH grupas) savstarpējo iedarbību (sk. 9.2. att.). Alkilgrupu un arilgrupu orientācija uz priekšmeta virsmas veicina stabilas hidrofobās plēves veidošanos.

Silikonu elastomēri (silikonu kaučuki) ir lineāri polissiloksāni ar molekulasmasu līdz 1 000 000. Praktiski izmanto polidimetilsiloksāna kaučuku. Vulkanizējot kaučuku ar peroksisavienojumiem, iegūst silikona gumiju. Vulkanizācijas rezultātā lineārās polissiloksānu virknes veido telpiski sazarotu struktūru.



Silikona gumijai ir liela termiskā izturība (no -50 līdz $250\text{ }^{\circ}\text{C}$), labas mehāniskās īpašības un ķīmiskā stabilitāte.

Polisiloksānsveķus izmanto laku un krāsu ražošanai. Tos lieto arī par termiski izturīgu izolācijas materiālu elektrotehnikā, aviācijā, medicīnā un raķešu tehnikā.

RPX₂

9.3. FOSFORORGANISKIE SAVIENOJUMI

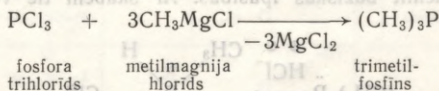
9.10. tabula

Svarīgākie fosfororganisko savienojumu tipi un nomenklatūra

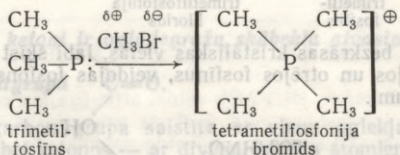
Nosaukums	Struktūras īpatnības, Nomenklatūra
Fosfini pirmējie otrējie trešējie	RPX_2 , R_2PX , R_3P X ir H, halogēns CH_3PH_2 metilfosfins $(\text{CH}_3)_2\text{PH}$ dimetilfosfins $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ trimetilfosfins
Fosfonija sāļi	$\text{R}_4\text{P}^{\oplus}\text{Y}^{\ominus}$ $(\text{CH}_3)_2\text{PH}_2\text{Br}^{\ominus}$ dimetilfosfonija bromīds
Fosfonskābes (sāļi — fosfonāti)	$\text{R}-\text{P}(\text{OH})_2=\text{O}$ $\text{CH}_3-\text{P}(\text{OH})_2=\text{O}$ metilfosfonskābe $\text{CH}_3-\text{P}(\text{OH})_2=\text{O}$ kālija metilfosfonāts $\text{O}^{\ominus}\text{K}^{\oplus}$
Fosfinskābes (sāļi — fosfināti)	$\text{R}-\text{P}(\text{OH})_3$ $\text{CH}_3-\text{P}(\text{OH})_2=\text{O}$ dimetilfosfinskābe $\text{CH}_3-\text{P}(\text{OH})_2=\text{O}$ nātrijs dimetilfosfināts $\text{O}^{\ominus}\text{Na}^{\oplus}$

9.3.1. IEGUŠANAS METODES

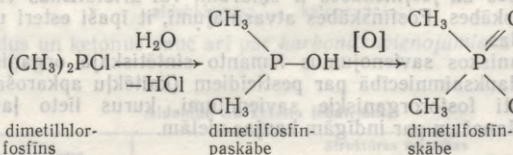
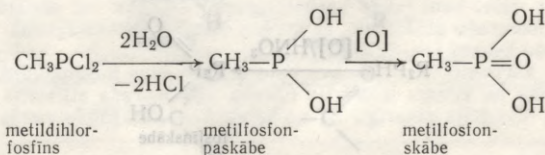
Fosfora trihloridam reaģējot ar metālorganiskiem savienojumiem, rodas fosfīni.



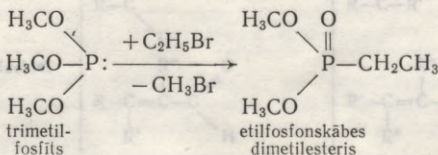
Fosfora sāļi veidojas, alkilējot fosfīnus.



Fosfonskābes un fosfīnskābes iegūst, oksidējot fosforpaskābes un fosfīnpaskābes, kuras savukārt iegūst no alkilhlorofosfīniem.



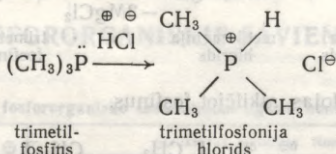
Fosfonskābju esterus iegūst, alkilējot fosforpaskābes esterus (A. Arbuzova pārgrupēšanas reakcija, 1905).



9.3.2. FIZIKĀLĀS UN ĶĪMISKĀS ĪPAŠĪBAS. IZMANTOŠANA

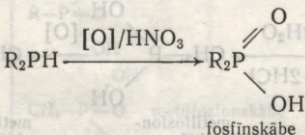
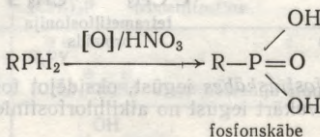
Fosfini ir bezkrāsas šķidrumi vai kristāliskas vielas ar izteiktu nepatīkamu smaku, slikti šķīst ūdenī, indīgi.

Fosfini piemīt bāziskas īpašības. Ar skābēm tie veido fosfonija sāļus.



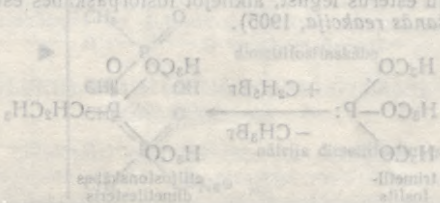
Fosfonija sāļi ir bezkrāsas kristāliskas vielas, labi šķīst ūdenī.

Oksidējot pirmējos un otrējos fosfinus, veidojas fosfonskābes un fosfīnskābes atvasinājumi.



Fosfonskābes un *fosfīnskābes* ir šķidrumi vai kristāliskas vielas. Samērā stipras skābes. Fosfīnskābes atvasinājumi, it īpaši esteri un amīdi, ir indīgas vielas.

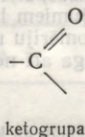
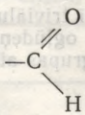
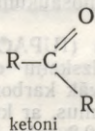
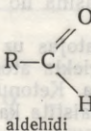
Fosfororganiskos savienojumus izmanto sintētiskajā organiskajā ķīmijā, kā arī lauksaimniecībā par pesticīdiem (kaitēkļu apkarošanas preparāti). Iegūti fosfororganiskie savienojumi, kurus lieto ļaundabīgo audzēju ārstēšanai un par indīgām kaujas vielām.



10. ALDEHĪDI UN KETONI

Aldehīdi un ketoni ir ogļūdeņražu skābekļa atvasinājumi, kuru molekulās ir karbonilgrupa $\text{C}=\text{O}$.

Aldehīdos karbonilgrupa saistīta ar vienu oglekļa atomu (izņemot formaldehīdu), bet ketonos — ar diviem oglekļa atomiem.



10.

Aldehīdus un ketonus sauc arī par karbonilsavienojumiem.

10.1. tabula

Aldehīdu un ketonu iedalījums

Karbonilsavienojumu grupas	Struktūras īpatnības	
	aldehīdi	ketoni
Piesātinātie aldehīdi un ketoni	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}'-\text{C}-\text{R}' \end{array}$
Nepiesātinātie aldehīdi un ketoni	$\begin{array}{c} \text{R}'' \\ \\ \text{R}-\text{C}=\text{C}-\text{C} \\ \quad \quad \\ \text{R}' \quad \quad \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R}''' \\ \\ \text{R}'-\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{R} \\ \quad \quad \\ \text{R}'' \quad \quad \text{O} \end{array}$

Karbonilsavienojumu grupas	Struktūras ipatnības	
	aldehīdi	ketoni
Aromātiskie aldehīdi un ketoni	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{Ar}-\text{C} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Ar}-\text{C}-\text{Ar}' \\ \parallel \\ \text{O} \\ \text{Ar}-\text{C}-\text{R} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$

10.1. NOMENKLATŪRA UN IZOMĒRIJA

Aldehīdu nomenklatūra (IUPAC) veido, attiecīgajam ogļūdeņražu nosaukumam pievienojot izskaņu *-āls*. Virknes numerāciju sāk no aldehīdgrupas oglekļa atoma. Vienkāršāko aldehīdu nosaukšanai izmanto triviālo nomenklatūru: aldehīda nosaukumus atvasina no attiecīgo karbonskābju nosaukumiem.

Ketonu nomenklatūra (IUPAC) pamatojas uz attiecīgā ogļūdeņraža nosaukumu, pievienojot izskaņu *-ons*. Oglekļa atomu numerāciju sāk no tā virknes gala, kam tuvāk karbonilgrupa. Ketonus var nosaukt arī, norādot ogļūdeņražu atlikumus, ar kuriem saistīta karbonilgrupa, un pievienojot vārdu ketons (sk. 10.2. tab.).

Arēnu karbonilsavienojumiem lieto arī triviālus nosaukumus.

Aldehīdu un ketonu izomēriju nosaka ogļūdeņraža atlikuma struktūra. Ketoniem izomērija atkarīga arī no ketogrupas atrašanās vietas molekulā.

10.2. tabula

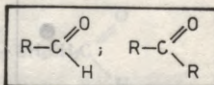
Aldehīdu un ketonu nomenklatūra

Savienojuma formula un nosaukums	Ogļūdeņraža nosaukums bez galotnes	Funkcionālās grupas izskaņa	Funkcionālās grupas vieta
	metan	āls	
▶ $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$		metanāls (formaldehīds, skudrskābes aldehīds)	
	etan	āls	
▶ $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{C} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$		etanāls (acetaldehīds, etiķskābes aldehīds)	

Savienojuma formula un nosaukums	Oglūdenraža nosaukums bez galotnes	Funkcionālās grupas izskapa	Funkcionālās grupas vieta
▶	propen	āls	
	$\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	propenāls (akroleīns)	
▶	propan	ons	
	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$	propanons (dimetilketons, acetons)	
▶	butan	ons	2
	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2\text{CH}_3$	butanons-2 (etilmetilketons)	
▶	butēn-3	ons	2
	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{2}{\text{CH}}=\overset{4}{\text{CH}_2}$	butēn-3-ons-2 (metilvinilketons)	

10.

10.2. PIESĀTINĀTIE ALDEHĪDI UN KETONI

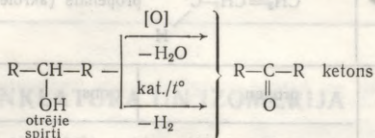
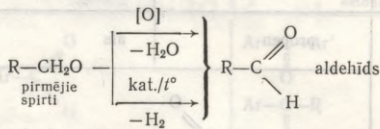


10.2.1. IEGŪŠANAS METODEDES

Aldehīdus un ketonus sintētiski iegūst pēc dažādām metodēm: oksidējot spirtus, hidrolizējot dihalogēnalkānus, hidroformilējot alkēnus un pievienojot ūdeni alkēniem. Karbonilsavienojumus var arī iegūt, termiski sadalot karbonskābju sāļus.

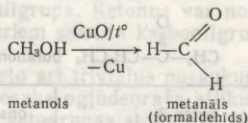
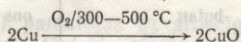
Aldehīdu un ketonu iegūšanas metodes

Spirtu oksidēšanas reakcijas (katalītiska dehidroģenēšana)

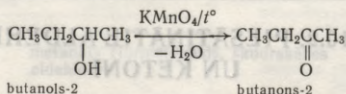
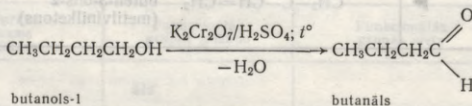


Spirtu oksidēšana

Pirmējos un otrējos spirtus var oksidēt ar gaisa skābekli katalizatoru (Cu, CuO) klātbūtnē vai arī ar ķīmiskiem oksidētājiem (KMnO₄, K₂Cr₂O₇, Cr₂O₃).

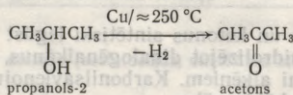


Metālisko varu, kas rodas reakcijā, oksidē ar gaisa skābekli. Iegūto vara(II) oksīdu atkārtoti izmanto reakcijā. Tā ir rūpnieciska metode aldehīdu iegūšanai, piemēram, formaldehīda ražošanai.



Spirtu dehidroģenēšana

Spirtu dehidroģenēšanu veic, laižot spirta tvaikus pāri sakarsētam katalizatoram (Pt, Pd, Ni, Zn, Cu).



<p>Oksosintēze (hidroformilēšanas reakcija)</p>	$\begin{array}{l} \text{CO} + \text{H}_2 \\ \text{HCo}(\text{CO})_4 \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array} \right. \begin{array}{l} \text{R}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{array} \\ \text{R}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{array} \end{array}$
	<p>Alkēnu hidroformilēšanas reakcija ir rūpnieciska metode aldehīdu iegūšanai. Alkēniem pievieno oglekļa(II) oksīdu un ūdeņradi katalizatora (Co) klātbūtnē zem spiediena.</p> $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2 \xrightarrow[\text{propēns}]{\text{CO} + \text{H}_2 / \text{kat.}, 125^\circ\text{C}, 210 \text{ atm}}$ $\begin{array}{l} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{array} + \text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{array} \\ \text{butanāls} \qquad \qquad \qquad \text{2-metilpropanāls} \end{array}$
<p>Dihalogēnalkānu hidrolīzes reakcija</p>	$\begin{array}{l} \text{R}-\text{CHX}_2 \xrightarrow[\text{-2HX}]{\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^\ominus} \text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{array} \\ \text{R}-\text{CX}_2-\text{R} \xrightarrow[\text{-2HX}]{\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^\ominus} \text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \end{array}$ <p>Hidrolizējot geminālos dihalogēnalkānus bāziskā vidē, iegūst aldehīdus, ja halogēna atomi saistīti ar pirmējo oglekļa atomu, un ketonus, ja halogēna atomi saistīti ar otrējo oglekļa atomu.</p> $\begin{array}{l} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCl}_2 \xrightarrow[\text{-2HCl}]{\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^\ominus} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{array} \\ \text{1,1-dihlorpropāns} \qquad \qquad \qquad \text{propanāls} \\ \text{CH}_3\text{CCl}_2\text{CH}_3 \xrightarrow[\text{-2HCl}]{\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^\ominus} \text{CH}_3-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_3 \\ \text{2,2-dihlorpropāns} \qquad \qquad \qquad \text{propanons (acetons)} \end{array}$

<p>Alkīnu hidratācijas reakcija (sk. 2.21. tab.) ●</p>	$\text{CH}=\text{CH} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}/\text{Hg}_2\text{SO}_4} \text{CH}_3\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{array}$ $\text{R}-\text{C}\equiv\text{CH} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}/\text{Hg}_2\text{SO}_4} \text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3 \end{array}$
<p>Karbonskābju sāļu termiskā sadalīšana</p>	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{Ca} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{R}'-\text{C}-\text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \xrightarrow[\text{-CaCO}_3]{\approx 300^\circ\text{C}} \text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}' \end{array}$ <p>R = R' } ketoni R ≠ R' } R ir H } aldehīdi</p> <p>Karsējot karbonskābju sāļus (Ca, Ba, Sr u. c.) sārnu klātbūtnē, veidojas ketoni. Ja viena no karbonskābēm ir skudrskābe, iegūst aldehīdus.</p>
<p>●</p>	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{Ca} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \xrightarrow[\text{-CaCO}_3]{> 300^\circ\text{C}} \text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3 \end{array}$ <p>kalcija diacetāts</p>

10.2.2. FIZIKĀLĀS IPASĪBAS

Vienkāršākie piesātinātie aldehīdi un ketoni ir bezkrāsas šķidrums, bet augstākie — cietas vielas. Izņēmums ir formaldehīds. Tā ir gāze ar su smaku, labi šķīst ūdenī.

Aldehīdu un ketonu viršanas temperatūras ir zemākas nekā attiecīgajiem spirtiem, piemēram, formaldehīdam (20 °C) un metanolam (64,7 °C). Karbonilsavienojumu ievērojami zemākās viršanas temperatūras norāda, ka aldehīdiem un ketoniem nepastāv starpmolekulāra asociācija (ūdeņraža saites).

Piesātināto aldehīdu un ketonu fizikālās konstantes

Formula	Nosaukums	Kuś. temp., °C	Virś. temp., °C	Blīvums d_4^{20}
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C} \\ \\ \text{H} \end{array}$	Formaldehīds (metanāls)	-92	-21,0	0,815
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{C} \\ \\ \text{H} \end{array}$	Acetaldehīds (etanāls)	-123,5	21,0	0,780
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{CH}_2-\text{C} \\ \\ \text{H} \end{array}$	Propanāls	-81	48,8	0,807
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C} \\ \\ \text{H} \end{array}$	Butanāls (butiraldehīds)	-99	75,7	0,817
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{CHCH} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{H} \end{array}$	2-metilpropanāls (izobutiraldehīds)	-65,9	62	0,794
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$	Acetons (propanons)	-95	56,5	0,792
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	Butanons (etilmetilketons)	-86,4	79,6	0,805
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	Pentanons-3 (dietilketons)	-42	102,7	0,816 (19 °C)
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	Heptanons-4 (dipropilketons)	-32,6	144,0	0,817

10.

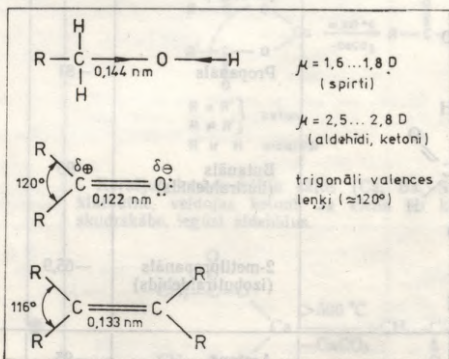
Aldehīdi un ketoni ir polāri savienojumi, jo skābekļa atoms ir elektro-negatīvāks par oglekļa atomu. Līdzīga, tikai vājāka polarizācija pastāv arī ogļūdeņražu hidroksilatvasinājumos. Karbonilsavienojumos saites C=O polarizācija, σ un π elektronu līdzdalība saites veidošanā veicina elektronu blīvuma palielināšanos uz skābekļa atoma.



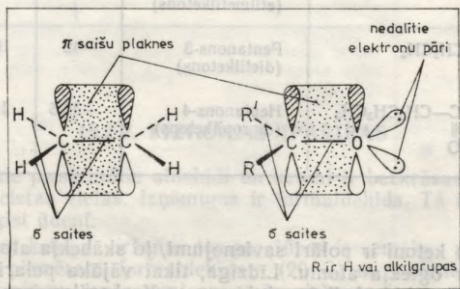
Karbonilgrupā oglekļa atoms atrodas sp^2 hibridzācijas stāvoklī un veido trigonālu valences leņķi. Saite $\text{C}=\text{O}$ karbonilgrupā ir īsāka par saiti $\text{C}-\text{O}$ spirtu molekulā (sk. 10.1. un 10.2. att.).

Infrasarkanos absorbcijas spektros karbonilgrupai atbilst raksturīgi vijņa garumi rajonā $1690 \dots 1740 \text{ cm}^{-1}$ ar izteiktu spektra intensitāti (sk. 10.5. tab.). Infrasarkanie absorbcijas spektri dod nekļūdu informāciju par karbonilgrupas esamību pētāmajā savienojumā.

Spektra ultravioletajā daļā aldehīdiem un ketoniem ir divi absorbcijas maksimumi: $\approx 200 \text{ nm}$ un $\approx 280 \text{ nm}$ rajonā. Piesātinātiem karbonilsavienojumiem absorbcijas intensitāte ir vāja.



10.1. att. $\text{C}-\text{O}$ un $\text{C}-\text{C}$ saišu garumi spirta, karbonilsavienojuma un alkēna molekulā.



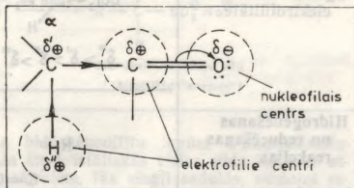
10.2. att. σ un π saišu veidošanās etilēna un karbonilsavienojuma molekulā.

Karbonilgrupas infrasarkano absorbcijas spektru raksturīgās valences svārstības

Alheidi	v, cm ⁻¹	Ketoni	v, cm ⁻¹
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$	1745	—	—
R—CHO	1720...1740	R—CO—R	1705...1725
Ar—CHO	1695...1715	Ar—CO—R	1690...1700

10.2.3. ĶĪMISKĀS IPAŠĪBAS

Nevienmērīga elektronu blīvuma sadalījuma dēļ karbonilgrupā pastāv divi reakcijas centri: uz oglekļa atoma — elektrofilais, bet uz skābekļa atoma — nukleofila centrs (sk. 10.3. att.). Reakcijas centri savukārt nosaka raksturīgas reakcijas ar nukleofiliem un elektrofilajiem reaģentiem. Karbonilgrupas polarizācija izraisa daļēju elektronu blīvuma nobīdi arī pārējās saitēs un ūdenražā kustīgumu pie α oglekļa atoma.



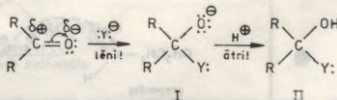
10.3. att. Elektrofilo un nukleofilo centru veidošanās karbonilsavienojuma molekulā.

10.

10.6. tabula

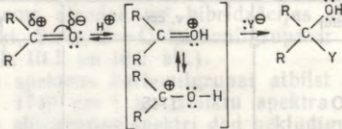
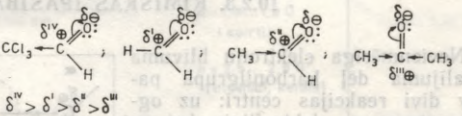
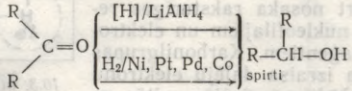
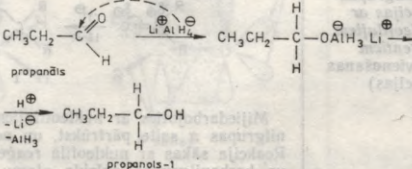
Karbonilsavienojumu reakcijas

Karbonilgrupas reakcijas ar nukleofiliem reaģentiem (pievienošanas reakcijas)

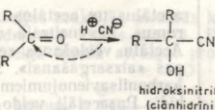


Mijiedarbojoties ar nukleofiliem reaģentiem (Y^-), karbonilgrupas π saite pārtrūkst, un notiek reaģentu pievienošanās. Reakcija sākas ar nukleofilā reaģenta elektronu pāra iedarbību uz karbonilgrupas oglekļa atomu (I) un beidzas ar katjona (piemēram, protona) pievienošanu skābekļa atomam (II). Karbonilgrupas elektrofilo efektu aktīvā skābes (tās izmanto reakcijās ar vājiem nukleofiliem reaģentiem).

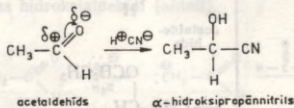


<p>Karbonilgrupas aktivācija</p>	 <p>protonēta karbonilgrupa ar palielinātu oglekļa atoma elektrofilītāti</p>
<p>Oglekļa atoma elektrofilītāte</p>	 <p>$\delta^{IV} > \delta^{III} > \delta^{II} > \delta^{I}$</p>
<p>Hidrogenēšanas un reducēšanas reakcijas</p>	
<p>Aldehīdi hidrogenēšanas un reducēšanas reakcijās veido pirmējos spirtus, ketoni — otrējos spirtus. Reducējot ar metālu hidrīdiem (litija alumīnija hidrīdu un nātrija borhidrīdu), veidojas hidridjons (H^-). Būdams nukleoīls reaģents, hidridjons pievienojas karbonilgrupas oglekļa atomam. Reducēšana ar hidridjona donoriem ļauj iegūt nepiesātinātus spirtus, jo neskar dubultsaiti $C=C$ (H^- nereaģē ar alkēniem).</p>  <p>propanālis</p> <p>propanols-1</p> <p>Hidrogenēšanu var izdarīt ar molekulāro ūdeņradi katalizatoru klātbūtnē (Ni, Pt, Pd, Co).</p>	

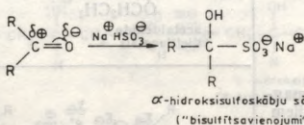
Reakcija ar cianūdeņradi



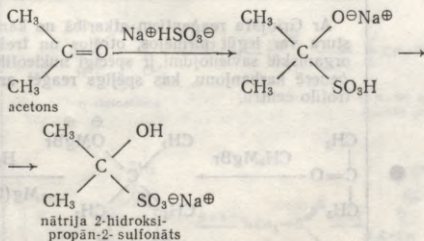
Aldehīdi un ketoni reakcijā ar cianūdeņradi veido α -hidroksinitrilus, ko izmanto, lai iegūtu hidroksiskābes un nepiesātinātās monokarbonskābes.



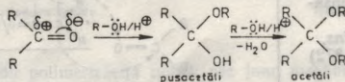
Reakcija ar nātrija hidroģensulfītu



Reakcijā ar nātrija hidroģensulfītu iegūst α -hidroksisulfokābju nātrija sāļus. Ja šīs kristāliskās vielas silda kopā ar atšķaidītām skābēm vai sārmiem, tās viegli sadalās, veidojot reakcijas sākumā nēmo aldehīdu vai ketonu. Reakciju izmanto aldehīdu un ketonu atīrīšanai un izdalīšanai no reakcijas maisījuma.



Reakcija ar spirtiem (pusacetālu un acetālu veidošanās)



Pievienojot spirtus minerālskābju klatbūtnē (tās aktīvē karbonilgrupas elektrofilo centru), aldehīdi un ketoni veido pus-

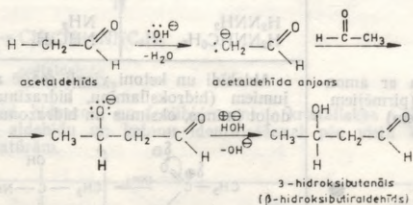
10.

	<p>acetālus un acetālus. Spirta pārākumā iegūst acetālus — šķīdumus, kas neitrālā un sārmainā vidē ir stabili savienojumi. Acetālu veidošanos reakcijās ar spirtiem izmanto karbonilgrupas « aizsargāšanai ». Skābā vidē acetāli viegli hidrolizējas par karbonilsavienojumiem. Reakcijā ar spirtiem aktīvāki ir aldehīdi. Pusacetāli veido ogļhidrātu cikliskās formas (sk. 11.2).</p> $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H} \xrightarrow{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}/\text{H}^\oplus} \text{CH}_3-\overset{\text{OCH}_2\text{CH}_3}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}-\text{H} \xrightarrow{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}} \text{CH}_3-\overset{\text{OCH}_2\text{CH}_3}{\underset{\text{OCH}_2\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{H} + \text{H}_2\text{O}$ <p>acetaldehīds acetaldehīda pusacetāls</p> <p style="text-align: center;">acetaldehīda dietilacetāls</p>
<p>Reakcija ar magnijorganiskajiem savienojumiem (Grinjāra reagentiem)</p>	$\text{R}-\overset{\delta^\ominus}{\text{C}}(\text{R}')-\overset{\delta^\oplus}{\text{O}} \xrightarrow{\text{R}''-\text{Mg}^\oplus\text{X}^\ominus} \text{R}-\overset{\ominus}{\text{C}}(\text{R}')-\overset{\oplus}{\text{O}}\text{Mg}^\oplus\text{X}^\ominus \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{R}-\overset{\text{OH}}{\text{C}}(\text{R}')-\text{R}'' + \text{Mg}^\oplus(\text{OH})\text{X}^\ominus$ <p style="text-align: center;">magnija cikloheksāns spirti</p> <p>R ir R' vai H; R ir alkilgrupa (pirmējie spirti) R ir H; R', R'' ir alkilgrupas (otrējie spirti) R, R', R'' ir alkilgrupas (trešējie spirti)</p>
	<p>Ar Grinjāra reagentiem atkarībā no karbonilsavienojuma rakstura var iegūt pirmējos, otrējos un trešējos spirtus. Magnijorganiskie savienojumi ir spēcīgi nukleofīlie reagenti. Tie viegli generē karbanjonus, kas spējīgs reaģēt ar karbonilgrupas elektrofīlo centru.</p> $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3 \xrightarrow{\text{CH}_3\text{MgBr}^\oplus} \text{CH}_3-\overset{\ominus}{\text{C}}(\text{CH}_3)_2-\overset{\oplus}{\text{O}}\text{Mg}^\oplus\text{Br}^\ominus \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{CH}_3-\overset{\text{OH}}{\text{C}}(\text{CH}_3)_2 + \text{Mg}^\oplus(\text{OH})\text{Br}^\ominus$ <p style="text-align: right;">terc-butilspirts</p>
<p>Aldolā kondensācija (Ā. Borodins, A. Vircs, 1872)</p>	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R} \xrightarrow{\text{kat.}} \text{R}-\overset{\text{OH}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\overset{\text{R}'}{\underset{\text{R}'}{\text{C}}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}$ <p style="text-align: center;">kat. ir H[⊕], OH[⊖] β-hidroksikarbonilsavienojumi (aldoli)</p>

Aldolās kondensācijas reakcijās piedalās karbonilgrupa, α oglekļa atoms un ūdeņraža atoms pie tā. Bāzisku katalizatoru klātbūtnē no α oglekļa atoma atraujot protonu, izveidojas al-

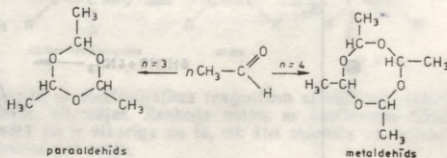
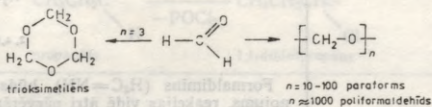
dehīda vai ketona anjons ($:\overset{\ominus}{\text{C}}\text{H}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}'$) — spēcīgs nukleo-

filis reāģents. Pēc tam notiek karbanjona pievienošanās otrās aldehīda vai ketona molekulas nepiesātinātajam elektrofilajam centram. Rodas hidroksialdehīdi (aldoli).



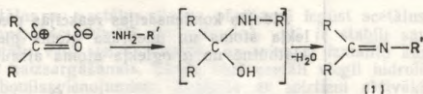
Polimerizācijas reakcija

Polimerizācijas reakcija raksturīga tikai aldehīdiem. Tie polimerizējas skābju klātbūtnē, veidojot lielmolekulārus lineārus polimērus vai cikliskus trimērus un tetramērus. Formaldehīds un acetaldehīds rada gan lineārus, gan cikliskus savienojumus.



Aldehīdu polimerizācija notiek pēc jonu mehānisma (katjonu vai anjonu polimerizācija, sk. LMS).

Karboņilgrupas reakcijas ar slāpekli saturošiem nukleoģilajiem reaģentiem

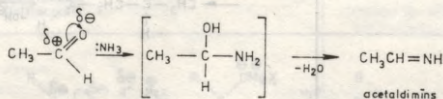


111

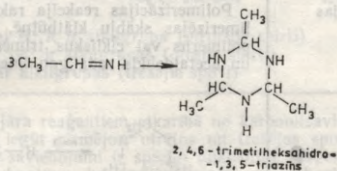
Reaģents	R'	Savienojums
NH ₃ H ₂ NOH	H OH	imīni oksīmi (aldoksīmi, ketoksīmi)
H ₂ NNH ₂ H ₂ NNHC ₆ H ₅	NH ₂ NHC ₆ H ₅	hidrazoni fenilhidrazoni

Reakcija ar amonjaku (pirmējiem amīniem)

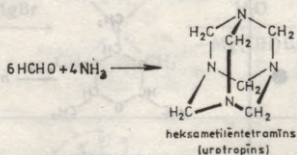
Aldehīdi un ketoni viegli reaģē ar amonjaku un tā atvasinājumiem (hidroksilamīnu, hidrazīnu, fenilhidrazīnu u. c.), veidojot imīnus, oksīmus un hidrazonus.



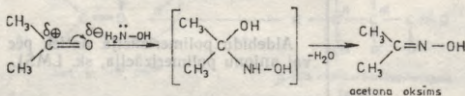
Acetaldimīns trimerizējoties veido heterociklisku savienojumu.

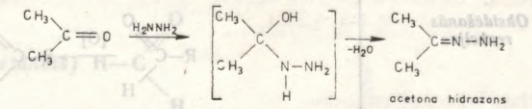
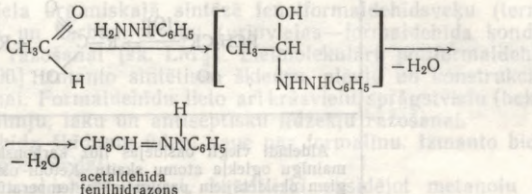
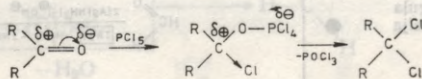
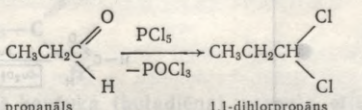
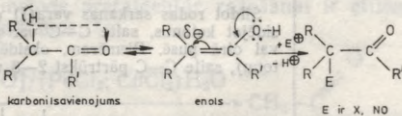
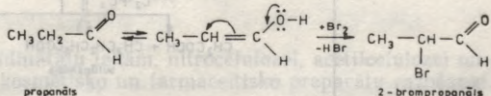


Formaldimīns (H₂C=NH), būdams ļoti reaģētspējīgs savienojums, reakcijas vidē ātri pārvēršas par heksametilēntetramīnu (urotropīnu).



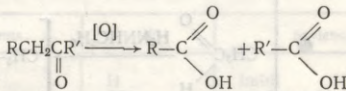
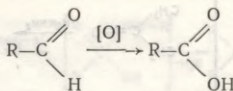
Reakcija ar hidroksilamīnu



<p>Reakcija ar hidrazīniem</p>	 <p>acetona hidrazons</p>  <p>acetaldehīda fenilhidrazons</p> <p>Oksīmi, hidrazoni un fenilhidrazoni ir kristāiskas vielas. Izņemto aldehīdu un ketonu identificēšanai pēc vielu kušanas temperatūram.</p>
<p>Karbonilgrupas reakcija ar fosfora(V) hlorīdu</p>	 <p>Aldehīdi un ketoni reakcijā ar fosfora(V) hlorīdu veido gēminālos dihloralkānus.</p>  <p>propanāls 1,1-dihlorpropāns</p>
<p>Aizvietojšanās reakcijas pie α oglekļa atoma</p> <p>Reakcija ar halogēniem</p>	 <p>karbonilsavienojums enols E ir X, NO</p> <p>Reakcija ar elektrofilajiem reagentiem aldehīdi un ketoni halogēnējas, nitrozējas. Reakcija notiek ar enolformas līdzdalību (sk. 4.2.) un ir atkarīga no tā, cik ātri aldehīds vai ketons spēj pārvērsties par enolu.</p>  <p>propanāls 2-bromopropanāls</p>

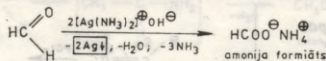
10.



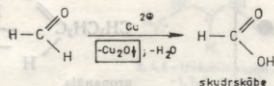
Oksidēšanās
reakcijasAldehīdu
oksidēšana

Aldehīdi viegli oksidējas līdz karbonskābēm, saglabājot nemainīgu oglekļa atomu skaitu. Ketoni oksidējas tikai ar spēcīgiem oksidētājiem paaugstinātā temperatūrā. Reakcijā, pārtrūkstot C—C saitei, veidojas karbonskābju maisījums.

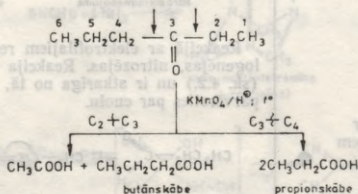
Oksidējot formaldehīdu ar amonjākāli sudraba nitrāta šķīdumu, reakcijā izdalās brīvs sudrabs, kas nogulsnējas uz mēģenes sienām (*sudraba spoguļa reakcija*).

Sudraba
spoguļa
reakcija

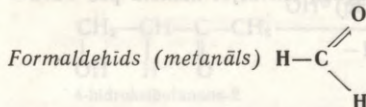
Formaldehīdu spēj oksidēt arī vara(II) hidroksīds, kurā oksidētājs ir Cu^{2+} jons, kas, klātesot nātrija hidroksīdam, saistīts vīnskābes nātrija—kālija sāls kompleksā.

Fēlinga
reakcija

Sildot rodas sarkanās vara(I) oksīda (Cu_2O) nogulsnes. Oksidējot ketonus, saite C—C var pārtrūkt karbonilgrupas vienā vai otrā pusē. Piemēram, oksidējot heksanonu-3 (etilpropilketonu), saite C—C pārtrūkst 2—3 vai 3—4 vietā:



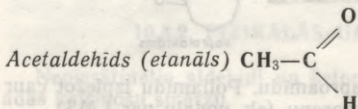
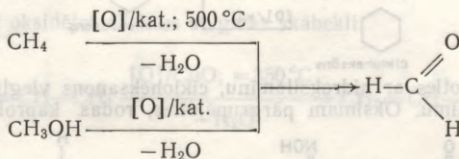
10.2.4. SVARIGĀKIE PĀRSTĀVJI



Svarīga izejviela organiskajā sintēzē fenolformaldehīdsveķu (termoreaktīvi polimēri) un karbamīdsveķu (urīnvielas—formaldehīda kondensācijas produkts) ražošanai (sk. LMS). Lielmolekulāru poliformaldehīdu $[(\text{CH}_2\text{O})_n, n \approx 1000]$ izmanto sintētisko šķiedru, plēvju un konstrukcijas materiālu ražošanai. Formaldehīdu lieto arī krāsvielu, sprāgstvielu (heksogēns, ciklonīts), limžu, laku un antiseptisku līdzekļu ražošanai.

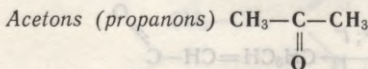
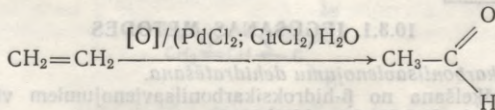
37% formaldehīda šķīdumu ūdenī sauc par formalīnu. Izmanto bioloģisko paraugu konservācijai.

Rūpniecībā formaldehīdu iegūst, katalitiski oksidējot metanolu vai metānu ar gaisa skābekli.



Starpprodukts sintētiskā kaučuka (butadiēna), etanola, etiķskābes, aldehīdsveķu, krāsvielu un ārstniecības vielu ražošanai.

Svarīga rūpnieciska metode acetaldehīda ražošanai ir etilēna katalītiskā oksidēšana ūdens šķīdumos.



Plaši lieto par šķīdinātāju lakām, nitrocelulozei, acetilcelulozei un acetilēnam. To lieto arī kosmētisko un farmaceitisko preparātu ražošanai, organiskajā sintēzē.

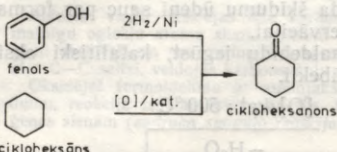
Iegūst, katalitiski dehidrogenējot vai oksidējot izopropilspirtu ar gaisa skābekli. Lielos daudzumos acetonu iegūst, oksidējot kumolu pēc *Ūdra—Sergejeva metodes* (sk. 4.5.2.).

Cikloheksanons

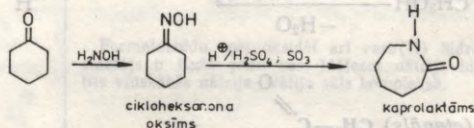


Cikloheksanonu plaši izmanto par starpproduktu kaprolaktāma, adipīnskābes, sintētisko šķiedru — kaprona un neilona ražošanai. Izmanto arī par gumijas, kaučuka, sveķu un dažādu limju šķīdinātāju.

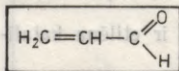
Iegūst, katalitiski hidrogenējot fenolu vai arī oksidējot cikloheksānu.



Mijiedarbojoties ar hidroksilamīnu, cikloheksanons viegli veido cikloheksanona oksīmu. Oksīmam pārgrupējoties, rodas kaprolaktāms.



Kaprolaktāms viegli veido poli-ε-kaproamīdu. Poliamīdu izpiežot caur filferām, iegūst sintētisko šķiedru — kapronu (sk. nodaļu par LMS).

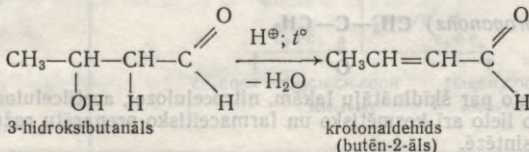


10.3. NEPIESĀTINĀTIE ALDEHĪDI UN KETONI

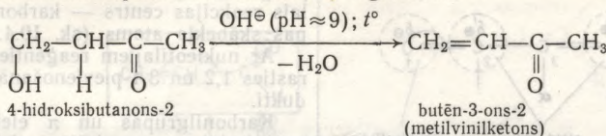
10.3.1. IEGUŠANAS METODES

1. β-hidroksikarbonilsavienojumu dehidratēšana.

Ūdens atšķelšana no β-hidroksikarbonilsavienojumiem viegli notiek skābu vai bāzisku katalizatoru klātbūtnē:

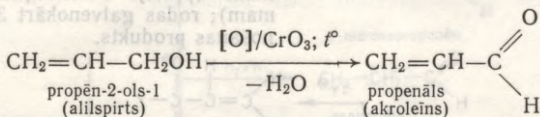


Vienkāršāko nepiesātināto ketonu var iegūt šādi:

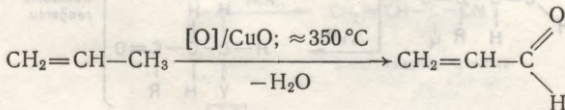


2. Nepiesātināto spirtu un alkēnu oksidēšanas reakcijas.

Oksidējot nepiesātinātos spirtus, jāizvēlas reaģenti, kas neiedarbojas uz dubultsaiti. Hroma(VI) oksīds oksidē tikai hidroksilgrupu, veidojot attiecīgo karbonilsavienojumu.



Katalitiski oksidējot alkēnus ar gaisa skābekli:

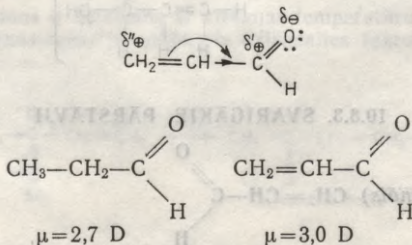


10.

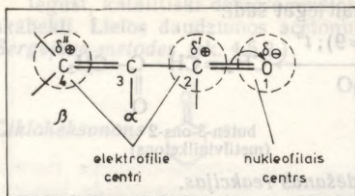
10.3.2. FIZIKĀLĀS UN ĶĪMISKĀS ĪPAŠĪBAS

Nepiesātinātie aldehīdi un ketoni ir bezkrāsas šķidrums ar asu, gļotādas kairinošu smaržu.

Karbonilgrupa un dubultsaite veido polāru konjugētu sistēmu. Indukcijas ($-I$) un konjugācijas ($-C$) efekti nosaka dubultsaites $\text{C}=\text{C}$ polarizāciju. Dipolmoments ir lielāks nekā piesātinātiem aldehīdiem un ketoniem.



Nepiesātinātajiem karbonilsavienojumiem raksturīgi divi elektrofilie reakcijas centri — karbonilgrupas oglekļa atoms un dubultsaites $\text{C}=\text{C}$

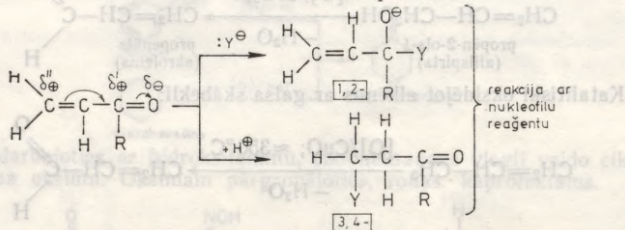


10.4. att. Reakcijas centri nepiesātinātā karbonilsvienojuma molekulā.

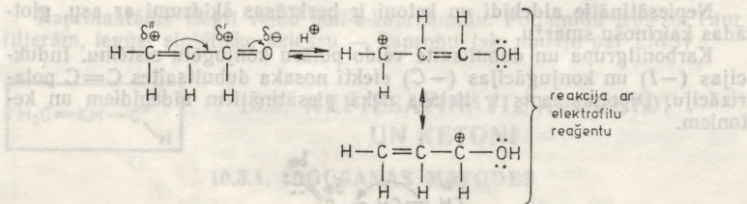
β oglekļa atoms un viens nukleofīlais reakcijas centrs — karbonilgrupas skābekļa atoms (sk. 10.4. att.).

Ar nukleofīlajiem reagentiem var rasties 1,2 un 3,4 pievienošanās produkti.

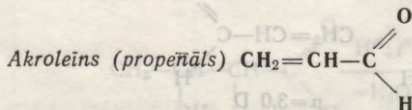
Karbonilgrupas un π elektronu mijiedarbības rezultātā elektronu blīvums uz β oglekļa atoma ir samazināts. Nukleofilā grupa viegli pievienojas etilēnsaites oglekļa atomam (pretēji Markovņikova likumam); rodas galvenokārt 3,4 pievienošanas produkts.



Reakcijas ar elektrofilajiem reagentiem ir apgrūtinātas un maz raksturīgas. Konjugācijas rezultātā karbonilgrupa kļuvusi maz polāra. Elektrofīli reagenti, pievienojoties karbonilgrupas skābekļa atomam, veido karbkatjonu.

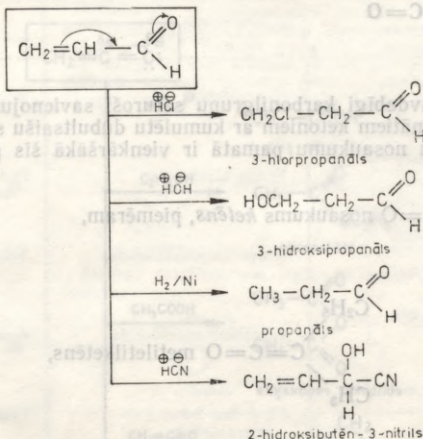


10.3.3. SVARĪGĀKIE PĀRSTĀVJI



Akroleīns ir bezkrāsas šķidrums (viršanas temperatūra 52,5 °C) ar asu, gļotādas kairinošu smaržu.

Akroleīnam raksturīgas pievienošanas reakcijas.



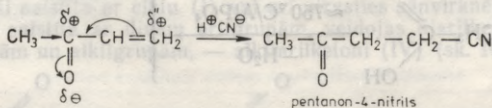
Akroleīns viegli polimerizējas, un to lieto par izejvielu plastmasu ražošanai. Tas ir starpprodukts ailspirta un glicerīna iegūšanā.

Rūpniecībā akroleīnu iegūst lielos daudzumos, katalītiski oksidējot propēnu ar gaisa skābekli.

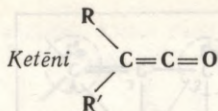
10.

Butenons-2 (metilvinilketons) $\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2$

Metilvinilketons ir šķidrums ar viršanas temperatūru 81 °C. Cīnūdeņraža pievienošanas reakcija notiek pie etilēnsaites (akroleīnam pie karbonylgrupas).

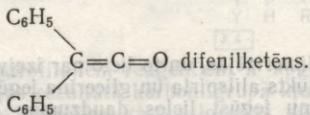
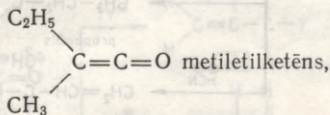
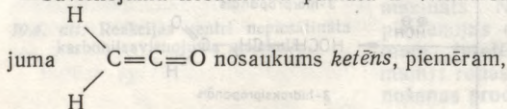


Metilvinilketons viegli polimerizējas, tāpēc to izmanto plastmasu ražošanai.

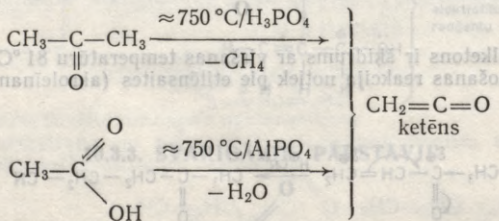


Ketēni ir savdabīgi karbonilgrupu saturoši savienojumi, ko var piešķaitīt nepiesātinātiem ketoniem ar kumulētu dubultsaišu sistēmu.

Savienojumu nosaukumu pamatā ir vienkāršākā šīs grupas savienojuma

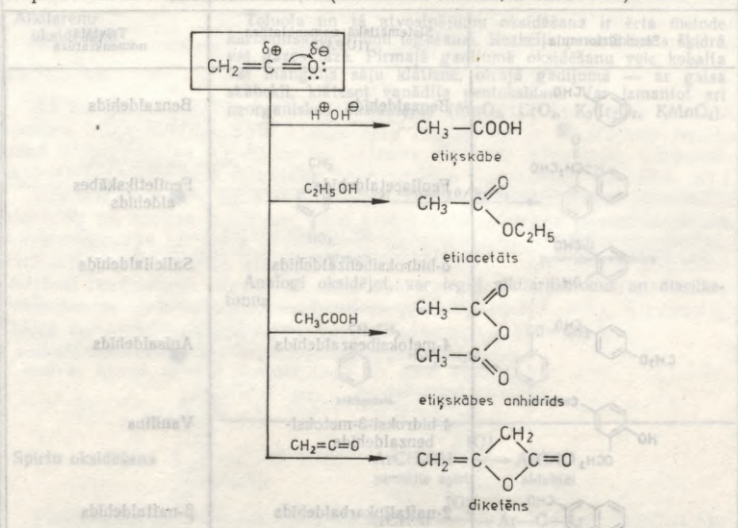


Ketēnu iegūst, pirolizējot acetonu vai etiķskābi.



Ketēns ir indīga gāze ar asu smaržu. Viršanas temperatūra -41°C . Ļoti reaģētspējīgs savienojums. Raksturīgas pievienošanas reakcijas. Elektrofīlais reakcijas centrs ar nukleofīlajiem reaģentiem veido karbon-

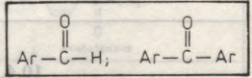
skābes vai to atvasinājumus. Nav raksturīgas aizvietošanas reakcijas pie nepiesātinātā nukleofilā centra (neveido oksimus, hidrazonus).



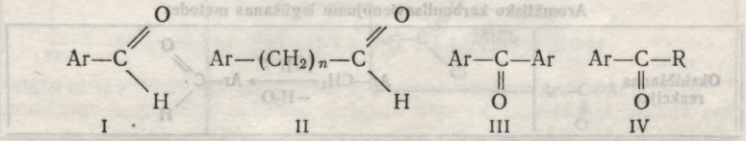
Ketēnu plaši izmanto organiskajā sintēzē etiķskābes, etiķskābes anhidrīda, etilacetāta un citu skābju atvasinājumu ražošanai. Diketēnu izmanto arī acetetiķestera un tā amīdu iegūšanai, kurus lieto krāsvielu un ārstniecības vielu sintēzēs.

10.


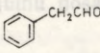

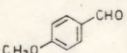
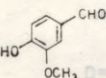
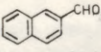
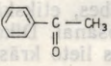
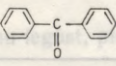
10.4. AROMĀTISKIE ALDEHĪDI UN KETONI



Aromātiskajos karbonilsavienojumos karbonilgrupa saistīta ar aromātiskā ogleņdeņraža atlikumu. Arēnkarbaldehīdos (ja aldehīda grupa piesaistīta cikliskai sistēmai, jāpievieno vārds *karbaldehīds*) karbonilgrupa var būt tieši saistīta ar ciklu (I) vai arī atrasties sānvirknē (II). Ja karbonilgrupa saistīta ar divām arilgrupām, veidojas diarilketoni (III), ja ar arilgrupām un alkilgrupām, — alkilarilketoni (IV) (sk. 10.7. tab.).



Dažu aromātisko karbonilsavienojumu nosaukumi

Strukturformula	Sistemātiskā nomenklatūra (IUPAC)	Triviālā nomenklatūra
	Benzaldehīds	Benzaldehīds
	Fenilacetaldehīds	Fenilētiķskābes aldehīds
	o-hidroksibenzaldehīds	Salicilaldehīds
	4-metoksibenzaldehīds	Anisaldehīds
	4-hidroksi-3-metoksi-benzaldehīds	Vanilīns
	2-naftalīnkarbaldehīds	β-naftaldehīds
	Acetofenons	Acetofenons
	Benzofenons	Benzofenons

10.4.1. IEGŪŠANAS METODEDES

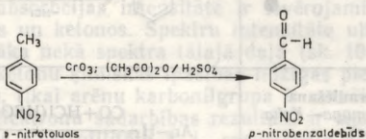
Aromātiskos aldehīdus un ketonus var iegūt, oksidējot alkilarēnus, kā arī aromātiskos pirmējos vai otrējos spirtus. Alkilarilketonu un diarilketonu iegūšanai izmanto Fridela—Kraftsa reakciju. Arēnkarbaldehīdi veidojas dihalogēnsavienojumu hidrolīzes un arēnu formilēšanas reakcijās.

Aromātisko karbonilsavienojumu iegūšanas metodes

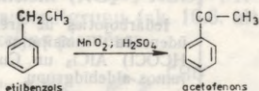
Oksidēšanas reakcijas	$\text{Ar}-\text{CH}_3 \xrightarrow[\text{-H}_2\text{O}]{[\text{O}]/\text{t}^\circ} \text{Ar}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}$
-----------------------	--

Alkilarēnu oksidēšana

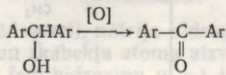
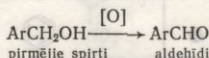
Toluola un tā atvasinājumu oksidēšana ir ērta metode karbonilsavienojumu iegūšanai. Reakcija parasti noris šķidrā vai gāzes fāzē. Pirmajā gadījumā oksidēšanu veic kobalta vai mangāna sāļu klātienē, otrajā gadījumā — ar gaisa skābekli, klātesot vanādijs pentoksīdam. Var izmantot arī neorganiskos oksidētājus (MnO_2 , CrO_3 , $K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$).



Analogi oksidējot, var iegūt alkilarilketonus un diarilketonus.

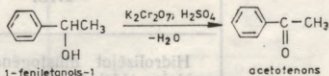
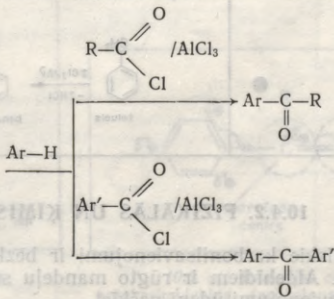


Spirtu oksidēšana

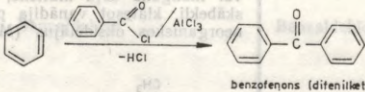
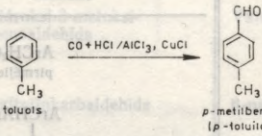
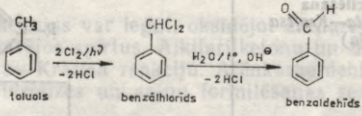


[O] ir $\text{Cu}^{(II)}$; KMnO_4 ; CrO_3 ; $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

Oksidējot pirmējos vai otrējos spirtus, iegūst attiecīgos karbonilsavienojumus.

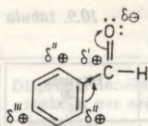
Arēnu acilēšana
(Fridela—Kraftsa
reakcija)

10.

	<p>Ariļketonus iegūst, acilējot arenus ar karbonskābju haloģenīdiem, piemēram, benzoilhlorīdu, bezūdens $AlCl_3$ klātienē.</p> 
<p>Arēnu formilēšana (<i>Gatermana—Koha reakcija</i>)</p>	<p>$Ar-H \xrightarrow[-HCl]{ CO + HCl (HCOCl) / AlCl_3, CuCl } Ar-C(=O)H$</p> <p>Iedarbojoties uz arēniem ar oglekļa(II) oksīda un hlorkūdenraža maisījumu (veidojas nestabils formilhlorīds $HCOCl$) $AlCl_3$ un $CuCl$ klātienē, izdodas ievadīt savienojumus aldehidgrupu.</p> 
<p>Dihaloģēnsavienojumu hidrolīze</p>	<p>$ArCH_3 \xrightarrow[-2HCl]{ 2Cl_2 } ArCHCl_2 \xrightarrow[-2HCl]{ H_2O } Ar-C(=O)H$</p> <p>Hidrolizējot dihaloģēnalkilārēnus sārmu klātienē, viegli veidojas aldehīdi.</p> 

10.4.2. FIZIKĀLĀS UN ĶĪMISKĀS ĪPAŠĪBAS

Aromātiskie karbonilsavienojumi ir bezkrāsas šķidrums vai kristāiskas vielas. Aldehīdiem ir rūgto mandeļu smarža, ketoniem — patikama smarža. Savienojumi ūdenī nešķīst.

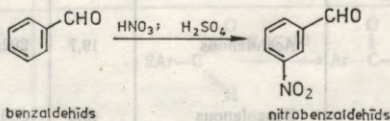


Arēna cikla π elektroni un karbonilgrupas π elektroni veido konjugētu sistēmu. Karbonilgrupa, būdama elektrofilais aizvietotājs, samazina elektronu blīvumu uz cikla oglekļa atomiem, sevišķi *orto* un *para* vietās.

Tā kā aromātiskajos karbonilsavienojumos pastāv konjugēta sistēma, spektra ultravioletajā daļā absorbcijas intensitāte ir ievērojami lielāka nekā piesātinātajos aldehīdos un ketonos. Spektu intensitāte ultravioletajā daļā (≈ 280 nm) ir vājāka nekā spektra tālajā daļā (sk. 10.5. att.).

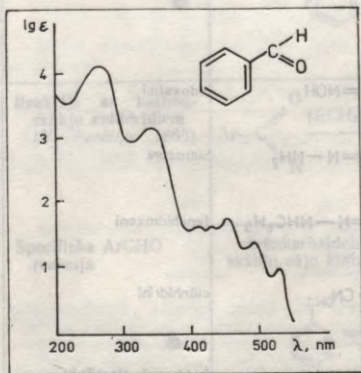
Arēnkarbaldehīdu un arilketonu ķīmiskās īpašības līdzīgas piesātināto aldehīdu un ketonu īpašībām, tikai arēnu karbonilgrupa ir mazāk aktīva. Karbonilgrupas un cikla π elektronu sadarbības rezultātā ir samazināta karbonilgrupas oglekļa atoma elektrofilītāte, t. i., reaģētspēja ar nukleofiliem reaģentiem. Savukārt cikla *orto* un *para* vietās ir apgrūtinātas reakcijas ar elektrofilajiem reaģentiem (NO_2^+ , HSO_3^+ , X^+). Aizvietotājs stājas *meta* vietā attiecībā pret karbonilgrupu (sk. 10.6. att.).

Elektrofilās aizvietošanas reakcijas piemērs:

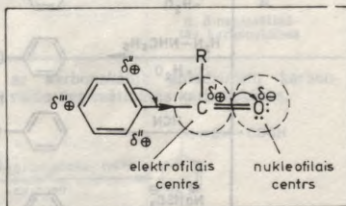


Pievienošanas reakcijas (ar cianūdeņradi, nātrija hidrogēnsulfītu) karbonilgrupas elektrofilajam centram un skābekļa atoma aizvietošanas reakcijas (ar hidroksilamīnu, hidrazīnu, fenilhidrazīnu u. c.) līdzīgas piesātinātiem aldehīdiem (ketoniem, sk. 10.1. shēmu).

10.



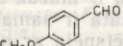
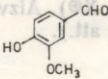
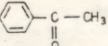
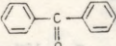


10.5. att. Benzaldehīda elektronu absorbcijas spektrs.



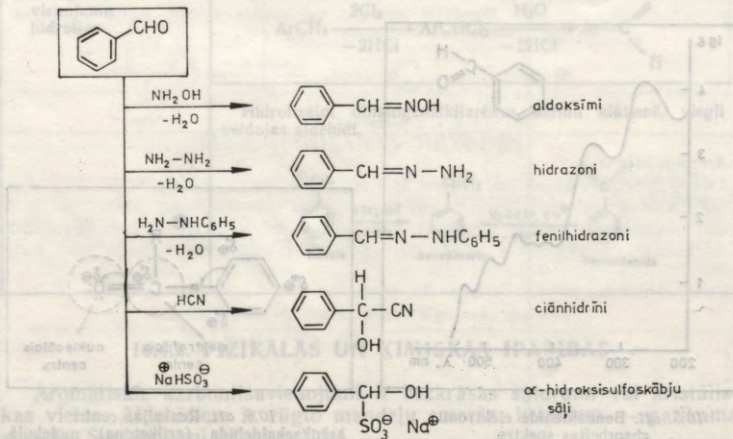
10.6. att. Reakcijas centri arēnkarbaldehīda (arilketona) molekulā.

Aromātisko karbonilsavienojumu fizikālās konstantes

Formula	Nosaukums (triviālais)	Kuš. temp., °C	Virš. temp., °C	Blīvums 20 d ₄
	Benzaldehīds	-26,0	179,5	1,050 (15°)
	Salicilaldehīds	-7,0	196,5	1,167
	Anīsaldehīds	2,5	247,0	1,123
	Vanilīns	81,5	—	—
	Acetofenons	19,7	202,3	1,026
	Benzofenons	49,0	306,0	1,098

10.1. shēma

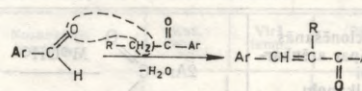
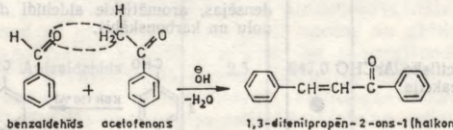
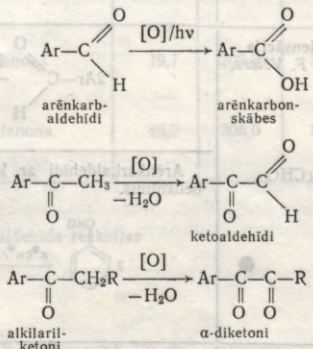
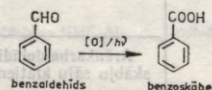
Benzaldehīda reakcijas



Aromātisko karbonilsavienojumu specifiskās reakcijas

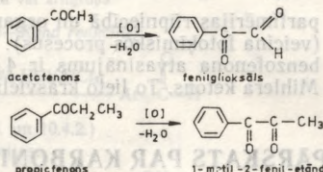
<p>Disproporcionēšanās reakcija par arēnkarbonskābi un arilalkanolu (S. Kanicaro, 1853)</p>	$2\text{Ar}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{array} \xrightarrow{\text{M}^{\oplus}\text{OH}^{\ominus}} \text{Ar}-\text{COO}^{\ominus}\text{M}^{\oplus} + \text{Ar}-\text{CH}_2\text{OH}$ <p style="text-align: center;">arēnkarbonskābes sāls arilalkanols</p>
<p>Specifiska ArCHO reakcija</p>	<p>Alifātiskie aldehīdi iedarbībā ar metālu hidroksīdiem kondensējas, aromātiskie aldehīdi <i>disproporcionējas</i> (par alkanolu un karbonskābi).</p> $2 \text{C}_6\text{H}_5\text{CHO} \xrightarrow{\text{KOH (50\%)}} \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^{\ominus}\text{K}^{\oplus} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$ <p style="text-align: center;">benzaldehyds benzoskābes kālija sālis fenimetānols (benzīspirts)</p>
<p>Benzoīnkondensācija (J. Libigs, F. Vēlers, 1834)</p>	$2\text{Ar}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{array} \xrightarrow{\text{K}^{\oplus}\text{CN}^{\ominus}} \text{Ar}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array} \\ \\ \text{Ar} \end{array}$ <p style="text-align: center;">benzoīni</p>
<p>Specifiska ArCHO reakcija</p>	<p>Arēnkarbaldehīdi ar kālija cianīdu ūdens šķīdumā veido benzoīnus.</p> $2 \text{C}_6\text{H}_5\text{CHO} \xrightarrow{\text{K}^{\oplus}\text{CN}^{\ominus}/\text{H}_2\text{O}} \text{C}_6\text{H}_5-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ <p style="text-align: center;">benzoīns</p>
<p>Reakcija ar karbonskābju anhidrīdiem (V. Perkins, 1868)</p>	$\text{Ar}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{array} \xrightarrow[\text{-RCH}_2\text{COOH}]{(\text{RCH}_2\text{CO})_2\text{O}/t^{\circ}; \text{RCH}_2\text{COONa}} \text{Ar}-\text{CH}=\text{C} \begin{array}{l} \text{COOH} \\ \\ \text{R} \end{array}$ <p style="text-align: center;">α, β-nepiesātinātās karbonskābes</p>
<p>Specifiska ArCHO reakcija</p>	<p>Arēnkarbaldehīdi ar karbonskābju anhidrīdiem karbonskābju sāļu klātienē veido nepiesātinātās karbonskābes.</p> $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO} \xrightarrow[\text{-CH}_3\text{COOH}]{[\text{CH}_3\text{CO}]_2\text{O}/\text{CH}_3\text{COONa}; 175^{\circ}\text{C}} \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ <p style="text-align: center;">3-fenilpropēnskābe (kanējskābe)</p>

10.

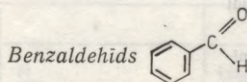
<p>Kondensācijas reakcija ar alkilarilketoniem (L. Klaižena, J. Smita reakcija, 1881)</p>	 <p>R ir H vai alkilgrupa</p>
<p>Specifiska ArCHO un ArcOR reakcija</p>	<p>Kondensācijas reakcijā ar alkilarilketoniem veidojas α, β nepiesātinātie arilketoni:</p>  <p>benzaldehīds acetofenons 1,3-difenilpropēn-2-ons-1 (halkons)</p>
<p>Oksidēšanas reakcija Specifiska ArCHO un ArcOR reakcija</p>	 <p>arēnkarb-aldehīdi arēnkarbon-skābes</p> <p>ketoaldehīdi</p> <p>alkilaril-ketoni α-diketoni</p>
<p>●</p>	<p>Arēnkarb-aldehīdi ļoti viegli oksidējas līdz attiecīgai skābei pat ar gaisa skābekli, kas nav raksturīgs piesātinātajiem aldehīdiem.</p>  <p>benzaldehīds benzoskābe</p> <p>Oksidēšanās notiek kā ķēdes reakcija. Starpprodukts peroksiskābe (oksidējot benzaldehīdu, — peroksibenzoskābe) veicina aldehīda oksidēšanos. Autooksidāciju var novērst, pievienojot hidrohinonu. Tas saista brīvos arilradikāļus (Ar-C•).</p>



Viegli oksidējas arī alkilarilketoni, veidojot aldehīdketonus vai α -diketonus.



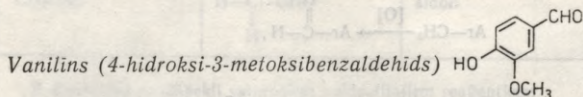
10.4.3. SVARIGĀKIE PĀRSTĀVJI



Bezkrāsas eļļains šķidrums ar patīkamu rūgto mandeļu smaržu.

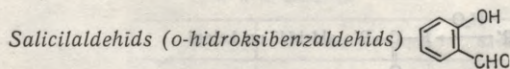
Plaši izmanto smaržvielu un medikamentu iegūšanai. Organiskajā sintēzē lieto trifenilmetāna krāsvielu ražošanai.

10.

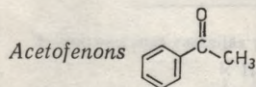


Dabā sastopams vaniļas koka augļos. Vanilīnu sintezē, formilējot gvajakolu.

Izmanto pārtikas un parfimērijas rūpniecībā.



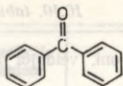
Izmanto organiskajā sintēzē kumarīna un krāsvielu ražošanai.



Bezkrāsas šķidrums ar patīkamu ievziedu smaržu.

Izmanto organiskajā sintēzē un par smaržvielu parfimērijas rūpniecībā.

Benzofenons



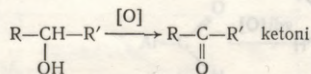
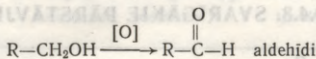
Izmanto parfimērijas rūpniecībā un organiskajā sintēzē. Lieto par sensibilizatoru (veicina fotoķīmiskos procesus).

Svarīgs benzofenona atvasinājums ir 4,4'-bis(N,N-dimetilamino)-benzofenons — Mihlera ketons. To lieto krāsvielu sintēzei.

10.5. PĀRSKATS PAR KARBONILSAVIEŅOJUMIEM

Iegūšanas metodes (10.2.1. un 10.4.1.)

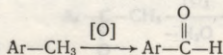
1. Oksidējot spirtus:



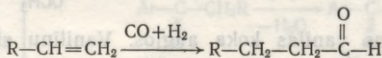
R ir alkilgrupa vai arilgrupa

Oksidētāji: Cu, $\approx 300^\circ\text{C}$; $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, H_2SO_4 , t°; KMnO_4 , OH^- , t°; CrO_3 , $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$, t°.

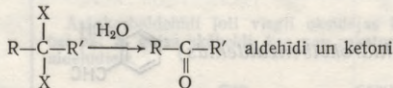
2. Oksidējot alkilarēnus:



3. Oksosintēze:



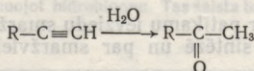
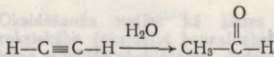
4. Dihalogēnsavienojumu hidrolīze:



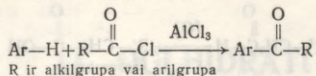
R ir alkilgrupa vai arilgrupa

R' ir H, alkilgrupa

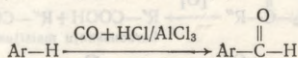
5. Alkīnu hidratācija:



6. Arēnu acilēšana (*Fridela—Krafts reakcija*):

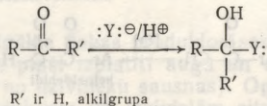


7. Arēnu formilēšana (*Gatermaņa—Koha reakcija*):



Karbonilsavienojumu reakcijas (10.2.3. un 10.4.2.)

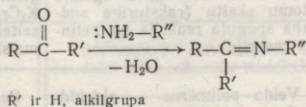
1. Nukleofilās pievienošanas reakcijas:



Y	Reagents	Savienojums
H CN SO ₃ Na R''OH R''	LiAlH ₄ HCN NaHSO ₃ R''OH R''MgX	spirti (pirmējie, otrējie) ciānhidrīni α-hidroksisulfoskābju sāļi pusacetāli (acetāli) spirti (pirmējie, otrējie, trešējie)
CH ₂ CHO	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{CHO} \\ \\ \text{H} \end{array}$	aldoli

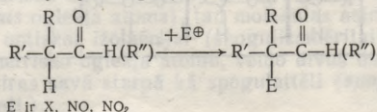
10.

2. Reakcijas ar slāpekli saturošiem nukleofilajiem reaģentiem:

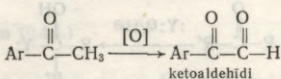
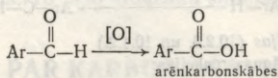
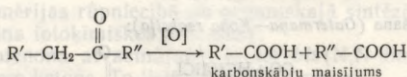
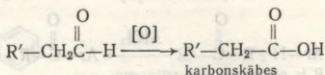


R''	Reagents	Savienojums
H OH NH ₂	NH ₃ H ₂ NOH H ₂ NNH ₂	imīni oksīmi hidrazoni

3. Aizvietošanas reakcijas pie α oglekļa atoma:

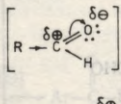
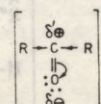
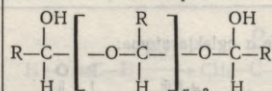


4. Oksidēšanas reakcijas:



10.11. tabula

Aldehīdu un ketonu atšķirīgās īpašības

Reakcija	Aldehīdi	Ketoni
Reakcijas ar nukleofilajiem reaģentiem	Aktīvi savienojumi 	Mazāk aktīvi savienojumi 
Oksidēšanas reakcijas	Viegli oksidējas līdz karbonskābēm ar tādu pašu oglekļa atomu skaitu (raksturīga sudraba spoguļa reakcija un Fēlinga reakcija)	Oksidējas tikai ar spēcīgiem oksidētājiem (KMnO ₄ , K ₂ Cr ₂ O ₇); pārtrūkstot C—C saitei, veidojas karbonskābju maisījums
Kondensācijas reakcijas	Veido polimērus — aldehīdsveķus (aldolās kondensācijas produkti). Dehidratējot no acet-aldehīda iegūto aldolu, iegūst krotonaldehīdu	Reakcija mazāk raksturīga. Acetons kondensācijas reakcijā, tāpat kā aldehīdi, veido aldolu, kuru dehidratējot iegūst meziloksīdu
Polimerizācijas reakcijas	Veido cikliskus trimērus, tetramērus un lineārus polimērus 	Reakcija nav raksturīga

11. OĢLHIDRĀTI

Oġhidrāti ir svarīgākie dabas produktos sastopamie hidroksilaldehīdi un hidroksiketoni. Tie plaši izplatīti augu un dzīvnieku valstī (sastāda 80% no augu un 2% no dzīvnieku saunas). Oġhidrātiem ir milzīga nozīme kā pārtikas produktiem un izejvielām citu savienojumu ražošanai. Nosaukumu «oġhidrāti» ieteica K. Smits (1844), jo šo vielu elementāro sastāvu daudzos gadījumos varēja izteikt ar formulu $C_m(H_2O)_n$, piemēram, glikoze $C_6H_{12}O_6$ jeb $C_6(H_2O)_6$.

Oġhidrātu iedalījums

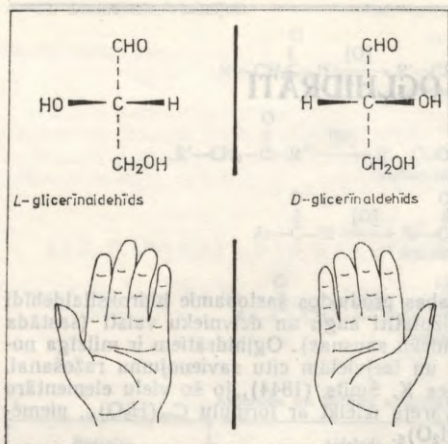
Monosaharīdi	Pēc oglekļa atomu skaita molekulā tos iedala pentozēs, heksozēs utt. Hidrolīzes procesā monosaharīdi nešķeļas
Oligosaharīdi (disaharīdi, trisaharīdi, tetrasaharīdi)	Pieder pie saliktajiem oġhidrātiem. Molekulas sastāv no diviem vai vairākiem monosaharīdu atlikumiem. Hidrolīzes procesā oligosaharīdi sašķeļas par monosaharīdiem
Polisaharīdi	Lielmolekulāri savienojumi. Hidrolīzes procesā sašķeļas daudzās monosaharīdu molekulās.

11.

11.1. OĢLHIDRĀTU TĒLPISKĀ IZOMĒRIJA

Oġhidrātiem (arī hidroksikarbonskābēm, aminoskābēm, olbaltumvielām u. c.) piemīt svarīga īpašība — telpiskā izomērija un ar to saistītā optiskā aktivitāte.

Ja pie tetraedriskā oglekļa atoma ir četri dažādi aizvietotāji (*asimetriskais* jeb *hirālais* oglekļa atoms), tad molekulas asimetriskums ir cēlonis organisko vielu optiskai izomērijai (spoguļizomērijai). Molekulas, kuras satur vienu asimetrisko oglekļa atomu, veido divus dažādus telpiskos izomērus, kuri atšķiras savā starpā kā spoguļattēli (*spoguļizomēri*, *enantiomēri*) (sk. 11.1. att.).



11.1. att. Glicerinaldehīda spoguļizomēri attiecas viens pret otru kā priekšmets pret savu attēlu spoguļī vai kā labā roka pret kreiso.

Polarimetra galvenā sastāvdaļa ir polarizācijas prizma, kura likvidē gaismas transversālās svārstības. Tie gaismas stari, kas iziet caur polarizācijas prizmu, izplatās, svārstoties tikai noteiktā plaknē. Optiski aktīvas vielas pagriež polarizētās gaismas plakni par noteiktu leņķi (sk. 11.2. att.).

Ogļhidrātu (arī α -hidroksikarbonskābju un α -aminoskābju) enantiomēru absolūtās konfigurācijas (asimetrisko molekulu absolūtā telpiskā uzbūve) klasificēšanai izmanto glicerinaldehīda *D* un *L* izomērus. Savienojumus, kuriem konfigurācija atbilst *D*-glicerinaldehīdam, pieskaita *D* rindai; savienojumus, kuri līdzīgi *L*-glicerinaldehīdam, — *L* rindai. *D* un *L* rindā gaismas polarizācijas plaknes griešanas virziens var būt + vai — (*d* vai *l*). Abu glicerinaldehīdu absolūtās konfigurācijas nosaka ar rentgenstruktūranalīzes metodi.

Spoguļizomēri ir optiski *antipodi*: viens no izomēriem griež polarizētās gaismas polarizācijas plakni par labi (+), bet otrs par tikpat grādiem — pa kreisi (—). Abu izomēru maisījums (1:1) veido optiski neaktīvu savienojumu (\pm , *racēmsko* maisījumu).

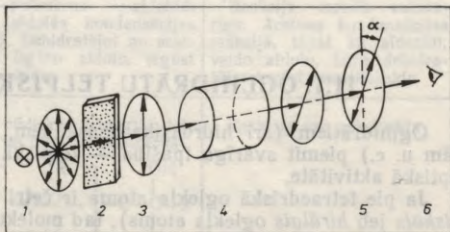
Vielu optisko aktivitāti, t. i., gaismas polarizācijas plaknes griešanas leņķi un virzienu, nosaka ar polarimetru. Īpatnējo griešanās spēju $[\alpha]_D$ aprēķina pēc formulas:

$$[\alpha]_D = \frac{\varphi}{dc}$$

kur α — polarizācijas plaknes griešanas leņķis (grādos),

d — šķidruma slāņa biezums, dm,

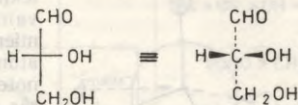
c — aktīvās vielas koncentrācija, g/100 ml.



11.2. att. Polarimetra shēma:

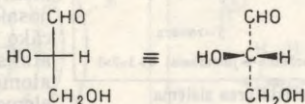
1 — gaismas avots, 2 — polarizators, 3 — polarizēta gaisma, 4 — vielas paraugs, 5 — analizators, 6 — acs (skatīšanās virziens).

Spoguļizomērus uzskatāmi var attēlot ar E. Fišera projekcijformulām:



I

D izomērs



II

L izomērs

E. Fišera projekcijformulās (I, II) horizontālās ķīļveidā zīmētās saites atrodas virs zīmējuma plaknes.

Ja molekulā ir viens hirālais oglekļa atoms, tad iespējami divi izomēri, ja divi hirālie centri, — četri izomēri, ja trīs centri, — astoņi izomēri, ja četri centri, — sešpadsmit telpiskie izomēri utt.

Ja molekulā ir vairāki asimetriskie centri, tad optisko izomēru skaits

$$N = 2^n,$$

kur n — hirālo oglekļa atomu skaits.

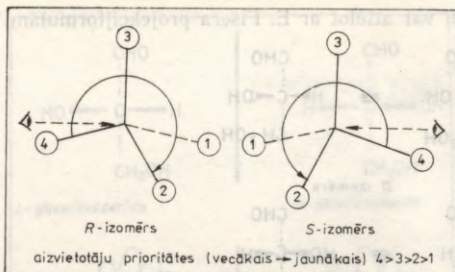
Oghidrātu (arī hidroksikarbonskābju, aminoskābju un citu savienojumu) konfigurāciju salīdzināšana ar *D* un *L* glicerīnaldehīdu ir nosacīta. Mūsdienās gūti ievērojami panākumi vielu absolūto konfigurāciju eksperimentālā noteikšanā. Lai apzīmētu absolūto konfigurāciju pie hirālā oglekļa atoma, izveidota jauna *R*, *S* nomenklatūra* (R. Kāns, K. Ingolds, V. Prelogs, 1956).

Piederību *R* vai *S* konfigurācijai nosaka, pamatojoties uz to elementu kārtas skaitļiem, kas tieši saistīti ar hirālo centru, un ņemot vērā aizvietotāju vecumu.

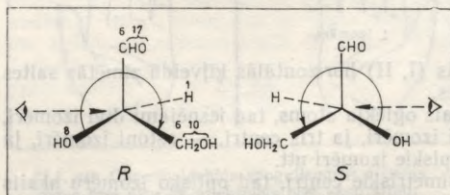
Lai noteiktu savienojuma konfigurāciju (*R* vai *S*), tā telpisko modeli ar hirālo (asimetrisko) oglekļa atomu centrā novieto tā, lai aizvietotāja atoms, kuram mazākais kārtas skaitlis (jaunākais aizvietotājs), atrastos vistālāk no novērotāja (aiz zīmējuma plaknes). Ja pārejo aizvietotāju kārtas skaitļi samazinās pulksteņa rādītāju kustības virzienā (no vecākā uz

jaunāko), tad tas ir *R* konfigurācijas izomērs, bet, ja pretēji pulksteņa rādītāju kustības virzienam, — *S* konformācijas izomērs (sk. 11.3. un 11.4. att.).

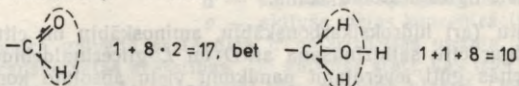
* No latīņu valodas vārdiem *rectus* — taisni, *sinister* — kreisais.



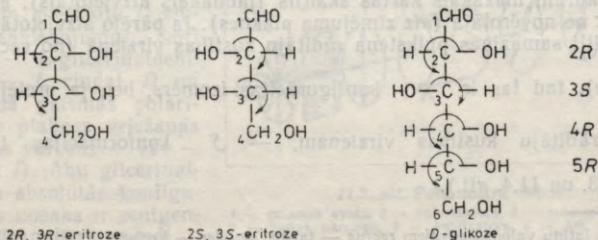
11.3. att. R , S nomenklatūras sistēma.



11.4. att. Glicerinaldehīda stereoizomērija: R konfigurācija atbilst E. Fišera projekcijformulas D izomēram, S konfigurācija — L izomēram.

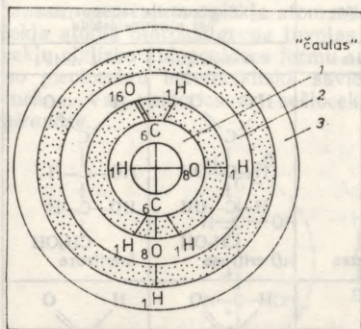


Molekulām, kurās ir divi vai vairāki hirālie centri, R vai S konfigurācija jānorāda katram asimetriskajam atomam. R , S konfigurācija dažkārt jānosaka pēc profekcijformulām, kurās «jaunākais» aizvietotājs atrodas pie horizontālām saitēm. Šādos gadījumos lieto apgriezto R , S nomenklatūru: ja funkcionālo grupu vai atomu grupējumu vecums samazinās pulksteņa rādītāju kustības virzienā, tad tas ir S izomērs, bet, ja pretēji pulksteņa rādītāju kustības virzienam, — R izomērs. Piemēram:

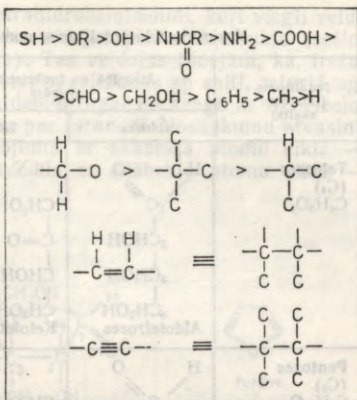


Ja asimetriskais oglekļa atoms saistīts ar vairākiem vienādiem atomiem, piemēram, oglekļa atomiem, konfigurācijas noteikšanā jāiesaista «otrās čaulas atomi». Saskaņot otrās čaulas elementu kārtas skaitļus, nosaka (sk. 11.5. att.) vecāko aizvietotāju — tas atbilst «otrās čaulas» atomu grupai ar lielāko elementu kārtas skaitļu summu.

Tiem atomiem, kuri saistīti ar dubultsaiti, kārtas skaitli dubulto (triskāršās saites gadījumā — triskāršo). Tādējādi aldehīdgrupa, kas saistīta ar hirālo centru, ir vecāka nekā oksimetilgrupa (sk. 11.5. un 11.6. att.):

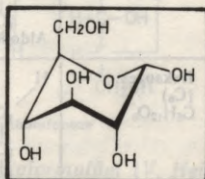


11.5. att. Pirmās, otrās un trešās čaulas atomi glicerinaldehīda molekulā.



11.6. att. Dažu funkcionālo grupu un atomu grupējumu salīdzinošās prioritātes (vecākais → jaunākais).

11.2. MONOSAHARĪDI



11.

Ogļhidrātu nosaukumi beidzas ar izskaņu *-oze*, piemēram, eritroze, riboze, glikoze. Atkarībā no funkcionālajām grupām ($-\text{C}=\overset{\text{O}}{\text{H}}$ vai

$-\text{C}=\text{O}$) monosaharīdus iedala *aldozēs* un *ketozēs*, bet pēc oglekļa atomu skaita — *tetrozēs*, *pentozēs*, *heksozēs* utt. (sk. 11.1. tab.).

Dabā svarīgākie monosaharīdi ir heksozes, no kurām izplatītākā aldoheksoze ir glikoze, bet ketoheksoze — fruktoze. Svarīgas aldopentozes ir riboze un dezoksiriboze, kuras ietilpst nukleīnskābju sastāvā.

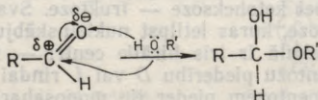
Aldopentožu molekulā ir trīs hīrālie centri — iespējami astoņi (2^3) telpiskie izomēri. Pentožu piederību *D* vai *L* rindai nosaka ceturtais oglekļa atoms. Pie *D*-pentozēm pieder tie monosaharīdi, kuriem *E*. Fišera

Monosaharīdu iedalījums, nomenklatūra un telpiskā izomērija

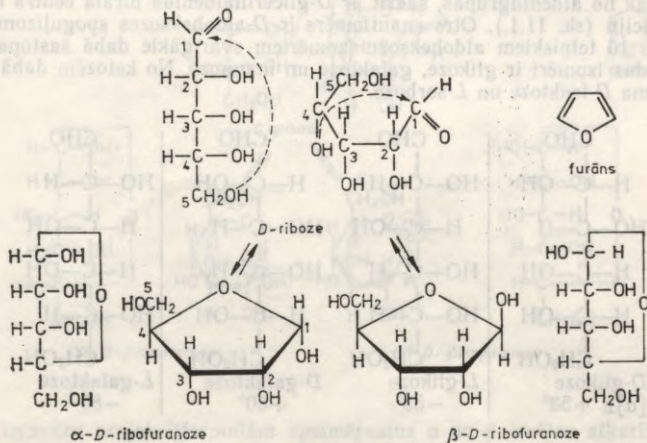
Iedalījums (C atomu skaits)	Atkarībā no funkcionālajām grupām		Konfigurācija salīdzinājumā ar glicerīnaldehīdu	
	aldozes	ketozes	D rinda	L rinda
Tetrozes (C ₄) C ₄ H ₈ O ₅	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \text{C} \\ \\ \text{2-CHOH} \\ \\ \text{3-CHOH} \\ \\ \text{4-CH}_2\text{OH} \end{array}$ Aldotetrozes	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{C=O} \\ \\ \text{CHOH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ Ketotetrozes	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \text{C} \\ \\ \text{H-C-OH} \\ \\ \text{H-C-OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ D-eritroze	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \text{C} \\ \\ \text{HO-C-H} \\ \\ \text{HO-C-H} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ L-eritroze
Pentozes (C ₅) C ₅ H ₁₀ O ₅	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \text{C} \\ \\ \text{2-CHOH} \\ \\ \text{3-CHOH} \\ \\ \text{4-CHOH} \\ \\ \text{5-CH}_2\text{OH} \end{array}$ Aldopentozes	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{C=O} \\ \\ \text{CHOH} \\ \\ \text{CHOH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ Ketopentozes	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \text{C} \\ \\ \text{H-C-OH} \\ \\ \text{H-C-OH} \\ \\ \text{H-C-OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ D-riboze	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \text{C} \\ \\ \text{HO-C-H} \\ \\ \text{HO-C-H} \\ \\ \text{HO-C-H} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ L-riboze
Heksozes (C ₆) C ₆ H ₁₂ O ₆	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \text{C} \\ \\ \text{2-CHOH} \\ \\ \text{3-CHOH} \\ \\ \text{4-CHOH} \\ \\ \text{5-CHOH} \\ \\ \text{6-CH}_2\text{OH} \end{array}$ Aldoheksozes	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{C=O} \\ \\ \text{CHOH} \\ \\ \text{CHOH} \\ \\ \text{CHOH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ Ketoheksozes	$\begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ \text{H-C-OH} \\ \\ \text{OH-C-H} \\ \\ \text{H-C-OH} \\ \\ \text{H-C-OH} \\ \\ \text{H-CH}_2\text{OH} \end{array}$ D-glikoze	$\begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ \text{HO-C-H} \\ \\ \text{H-C-OH} \\ \\ \text{HO-C-H} \\ \\ \text{HO-C-H} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ L-glikoze

projekcijas formulā pie ceturtnā C atoma hidroksilgrupa ir molekulas labajā pusē, bet pie L-pentozēm — kreisajā pusē (sk. 11.1. tab.).

Aldehīdi (ketoni) viegli pievieno spirtus, veidojot pusacetātus (sk. 10.2.3.):



Aldopentozes ir aldehīdspirti — tetrahidroksialdehīdi, kuri viegli veido stabilus cikliskus pusacetaļus. Parasti veidojas pieclocēkļu cikls (sešlocekļu cikla veidošanās nav raksturīga). Tas veidojas tādējādi, ka, trešajam un ceturtajam oglekļa atomam brīvi pagriežoties ap saiti, ceturtais oglekļa atoma hidroksilgrupa tuvojas aldehīdgrupai un reaģē ar to. Pieclocēkļu ciklisko aldopentozes formu sauc par *furanozi*. Nosaukumu atvasina no pieclocēkļu heterocikliskā savienojuma ar skābekļa atomu ciklā — furāna. Var veidoties arī sešlocekļu cikls ar skābekļa atomu ciklā — *piranoze*.



11.

Cikliskās aldopentozes formulas attēlo ar *perspektīvformulām* (V. Heiverts, 1929). Oglekļa atomi un skābekļa atoms, kuri veido ciklu, atrodas zīmējuma plaknē, bet hidroksilgrupas un ūdeņraža atomi — zem vai virs šīs plaknes. Lai uzskatāmāk parādītu cikla telpisko uzbūvi, pret skatītāju vērstās plaknes malas zīmē ar biezākām līnijām.

Veidojoties cikliskiem pusacetaļiem, molekulā parādās jauns hirāls centrs (C_1) un jauna pusacetaļa hidroksilgrupa (*glikozidiskā hidroksilgrupa*). Ja *projekcijformulā* pusacetaļa hidroksilgrupa (OH grupa pie C_1) un konfigurāciju noteicošā hidroksilgrupa (pentozēm OH grupa pie C_4) ir vienā pusē, tad tas ir *α-anomērs*, ja pretējās pusēs, — *β-anomērs* (divu ciklisko formu nosaukumi). Par apzīmējumu izvēli perspektīvformulās (*α* vai *β*-anomērs) sk. tekstā par heksozēm 299. lpp.

Anomēriem ūdens šķīdumā novērojama *mutarotācija* (sk. heksozes).

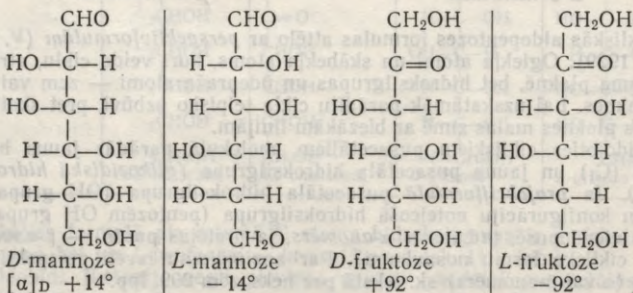
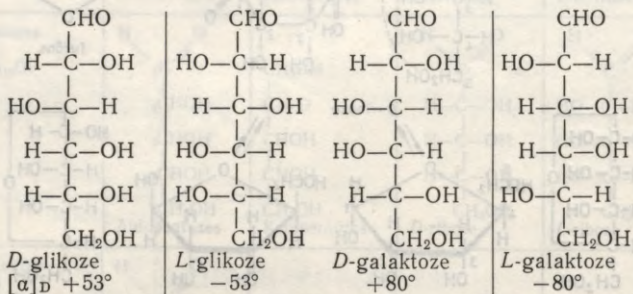
Heksozes

Aldoheksožu molekulā ir četri asimetriski oglekļa atomi, bet ketoheksožu molekulā — trīs. Tāpēc aldoheksozēm iespējami 16 (2^4) telpiskie izomēri (8 enantiomēru pāri), bet ketoheksozēm — 8 izomēri (četri

enantiomēru pāri). Telpiskie izomēri, kuri nav enantiomēri, ir *diastereomēri*, t. i., katrai no sešpadsmit aldoheksozēm ir savs spoguļizomērs, bet pārējie 14 stereoizomēri attiecībā pret to nav spoguļizomēri un ir ar atšķirīgām fizikālām un ķīmiskām īpašībām. Tātad reāli eksistējošu aldoheksozu skaits ir divas reizes lielāks par aprēķināto. Diastereomēro formu divkāršošanās liecina, ka monosaharīdu molekulā radies jauns hirālais centrs (C_1 atoms).

Heksozu piederību *D* vai *L* rindai nosaka piektais oglekļa atoms. Tas nozīmē, ka *D*-aldoheksozēm tā hirālā centra konfigurācija, kas atrodas vistālāk no aldehīdgrupas, sakrīt ar *D*-glicerīnaldehīda hirālā centra konfigurāciju (sk. 11.1.). Otrs enantiomērs ir *D*-aldoheksozes spoguļizomērs.

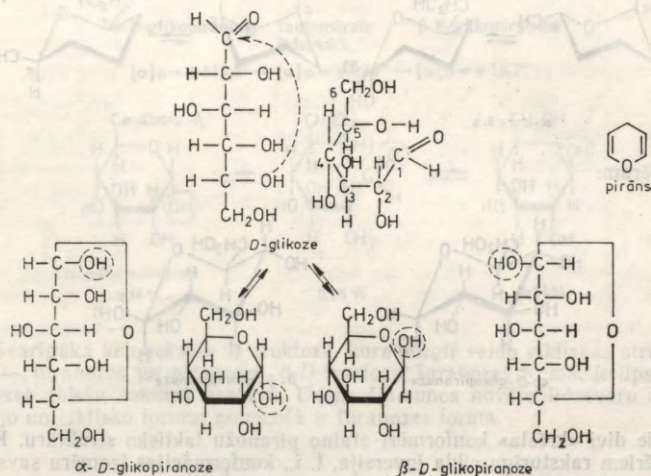
No 16 telpiskiem aldoheksozu izomēriem svarīgākie dabā sastopamie *D* rindas izomēri ir glikoze, galaktoze un mannoze. No ketozēm dabā sastopama *D*-fruktoze un *L*-sorboze.



(griešanas leņķi tautomēra līdzsvara maisījumam pēc mutarotācijas; sk. 303. lpp.).

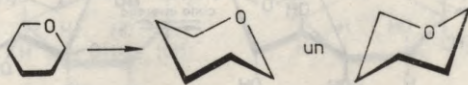
Aldoheksozes (ketoheksozes) viegli veido cikliskus pusacetālus. Ja cikliskā forma veidojas, piedaloties C_5 hidroksilgrupai, rodas sešlocekļu ciklisks savienojums — *piranoze*; piedaloties C_4 hidroksilgrupai, rodas

pieclocēkļu ciklisks savienojums — *furanoze* (sk. aldopentozes). Nosaukumu — «*piranoze*» atvasina no sešlocēkļu heterocikliskā savienojuma — *pirāna* (cikls ar skābekļa atomu ciklā).



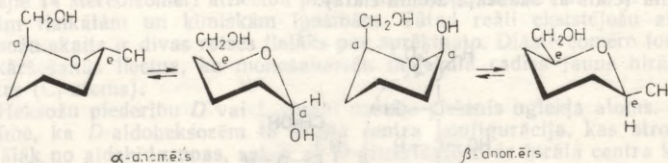
Anomēru projekcijformulām apzīmējumus α un β izvēlas atkarībā no glikozīdiskās hidroksilgrupas un konfigurāciju noteicošās hidroksilgrupas novietojuma telpā (sk. aldopentozes).

Ogļhidrātu sešlocēkļu cikliskajām formām raksturīgi konformēri. Monosaharīdu rentgenstruktūranalīzē liecina, ka piranozēm ir «*krēsla*» konformācija. Aizvietotāji (OH grupas) pie cikla oglekļa atomiem virzīti lielākoties *ekvatoriāli* (sk. 2.5.2.). Telpiskajās struktūrās pirāna cikla skābekļa atomu raksta «*krēsla*» izomēra labajā stūrī.

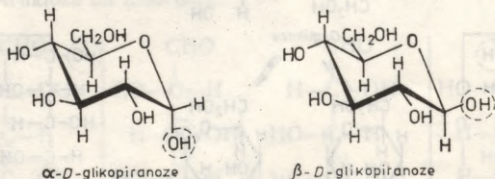


Perspektīvoformulu α un β anomērus nosaka, salīdzinot glikozīdiskās hidroksilgrupas un CH₂OH grupas telpisko novietojumu. Ja šīs grupas telpiski atrodas *trans* stāvoklī (vai vērstas dažādos virzienos aksiāli—ekvatoriāli), tad ciklisko formu sauc par α-anomēru. Ja šīs grupas telpiski

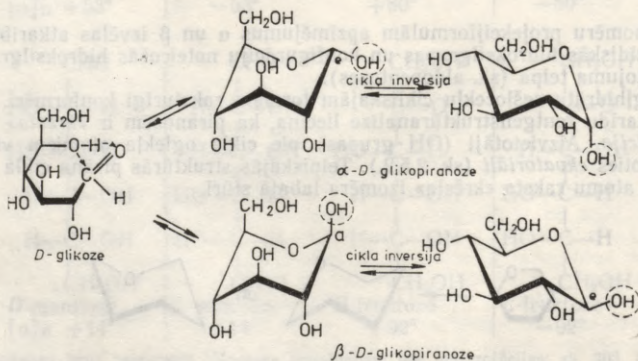
atrodas *cis* stāvoklī (vai vērstas aksiāli—aksiāli, ekvatoriāli—ekvatoriāli), — tad par β -anomēru.



Piemēram:



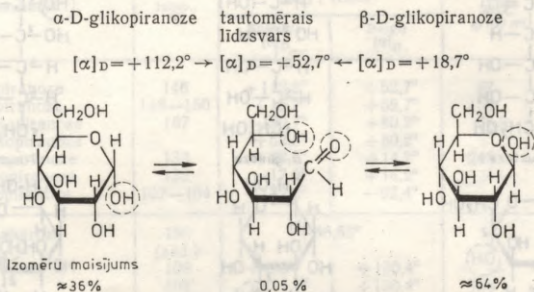
Sie divi «krēsla» konformēri ataino piranožu faktisko struktūru. Konformēriem raksturīga cikla inversija, t. i., konformācijas izomēru savstarpēja pāreja.



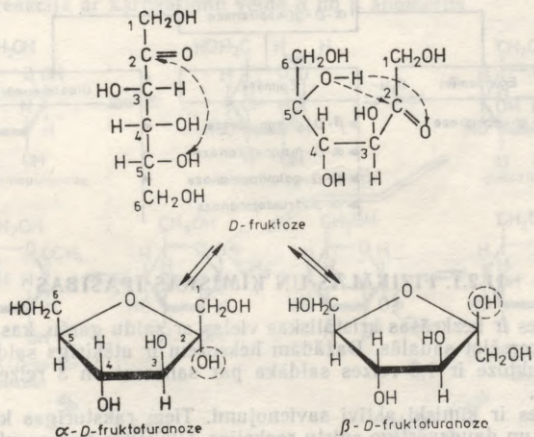
Stabilāki ir konformēri ar ekvatoriāli novietotiem aizvietotājiem.

Tātad aldohexozēm (arī aldopentozēm) raksturīga savdabīga izomēru sistēma: valējas un cikliskas formas izomēri viegli var pāriet viens otrā. Šo parādību sauc par *virtnes-cikla tautomēriju*.

Kristāliskā stāvoklī monosaharīdiem (α un β anomēriem) ir cikliska struktūra. Ūdens šķīdumā iestājas līdzsvars starp anomērām formām. Šķīdumā novēro optiskās griešanas leņķa maiņu laikā, griešanas leņķis kļūst konstants. Šādu parādību sauc par *mutarotāciju*. Piemēram:



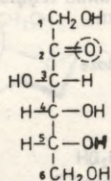
Svarīgākā ketoheksoze ir fruktoze, kura viegli veido cikliskas struktūras — furanozes un piranozes. β -D-fruktoze, furanozes formā, ietilpst saharozes (biešu cukurs) sastāvā. Ūdens šķīdumos novēro līdzsvaru starp vāļējo un ciklisko formu; noteicošā ir furanozes forma.



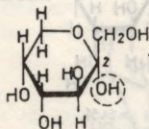
11.

Ja aldoheksozēm vai ketoheksozēm atšķirīga konformācija ir tikai pie pirmā vai otrā oglekļa atoma, tad šādas heksozes sauc par *epimērām* heksozēm. Tā, piemēram, D-glikozes epimēri, kas atšķiras ar C_1 un C_2

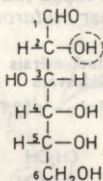
konfigurāciju, ir *D*-mannoze un *D*-fruktoze. Savukārt α -*D*-glikopiranozes epimēri ir α -*D*-mannopiranoze un α -*D*-fruktopiranoze.



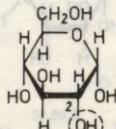
D-fruktoze



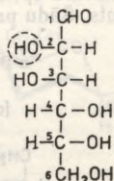
D-fruktopiranoze



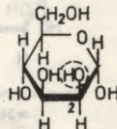
D-glikoze



D-glikopiranoze

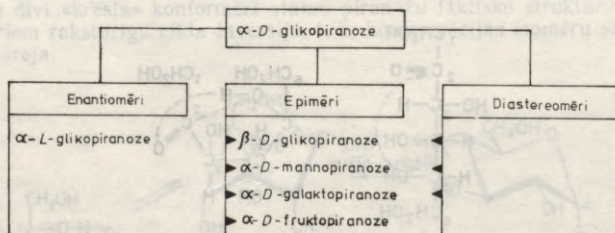


D-mannoze



D-mannopiranoze

Sakarību starp monosaharīdu telpiskās izomērijas veidiem var raksturot, piemēram, šādi:



11.2.1. FIZIKĀLĀS UN ĶĪMISKĀS IPASĪBAS

Heksozes ir bezkrāsas kristālisks vielas ar saldu garšu, kas labi šķīst ūdenī un karsējot sadalās. Dažādām heksozēm ir atšķirīgs saldums. Piemēram, fruktoze ir 1,5 reizes saldāka par saharozi un 3 reizes saldāka par glikozi.

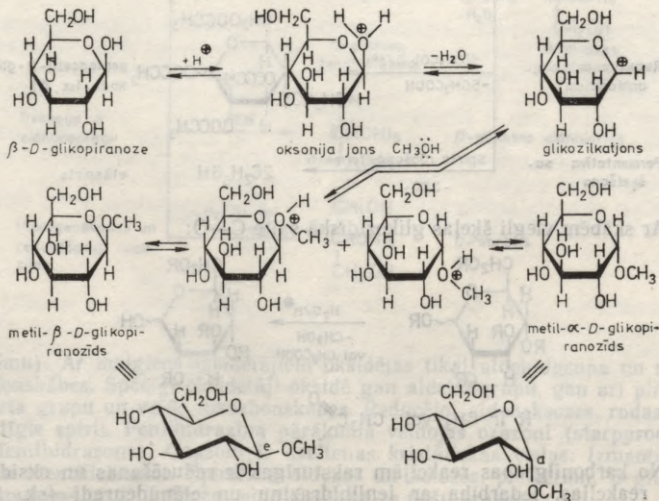
Heksozes ir ķīmiski aktīvi savienojumi. Tiem raksturīgas karbonilsavienojumu un daudzvērtīgo spirtu reakcijas. Cikliskās formas *glikozidiskā* (pusacetāla) *hidroksilgrupa* ir ar paaugstinātu reaģētspēju. Tā viegli reaģē ar spirtiem, veidojot *glikozīdus* (no šejienes nosaukums glikozidiskā hidroksilgrupa). Reakcija ar spirtiem notiek skābju klātienē. Protonējoties glikozidiskajai hidroksilgrupai, vispirms veidojas oksonija katjons, kas

Monosaharīdu un disaharīdu fizikālās konstantes

Nosaukums	Kuš. temp., °C	Ipatnējais optiskās griešanās leņķis $[\alpha]_D^{20}$, (H ₂ O)		Skīdība H ₂ O 25 °C, g/100 ml	Saldums*
		Sākuma $[\alpha]_D$	Beigu $[\alpha]_D$		
α -D-glikopiranoze	146	+112,2°	+52,7°	82	74
β -D-glikopiranoze	148—150	+18,7°	+52,7°	154	—
α -D-galaktopiranoze	167	+150,7°	+80,2°	68,3	32
β -D-galaktopiranoze		+52,8°	+80,2°		
α -D-mannopiranoze	133	+29,3°	+14,2°	248	—
β -D-mannopiranoze	132	-17,0°	+14,2°	—	—
β -D-fruktopiranoze	102—104	-132,2°	-92,4°	—	175
Saharozē	186	+66,53°		—	100
α -maltoze	(sad.) 108	+173°	+130,4°	—	—
β -maltoze	(sad.) 102	+111,7°	+130,4°	108	32
β -celobioze	225	+14,2°	+34,6°	—	—
α -laktoze	202	+85,0°	+52,6°	17 (20 °C)	16

* Saharīna saldums ir 40 000.

atšķel ūdeni un veido karbkatjonu. Nukleofilais reaģents — alkoholu molekula — reakcijā ar karbkatjonu veido α un β anomērus.



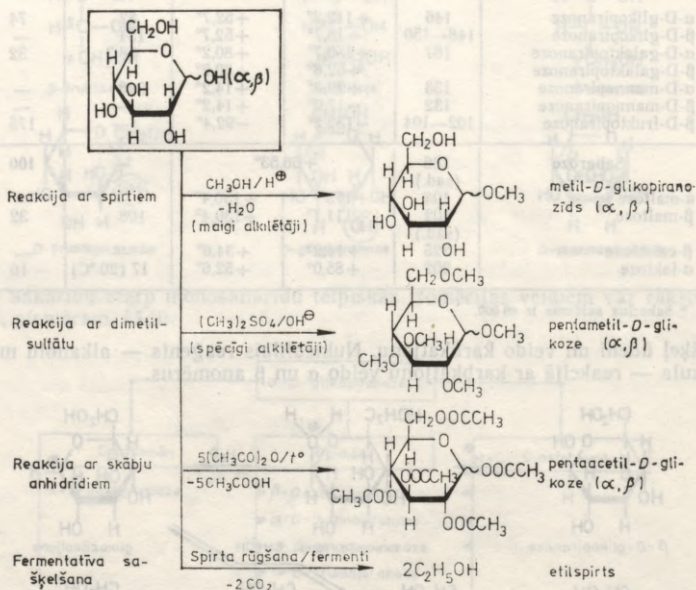
11.

Glikozīdu nosaukumu pamatā ir monosaharīda nosaukums, kuram izskaņas *-oze* vietā pievienota izskaņa *-ozids*.

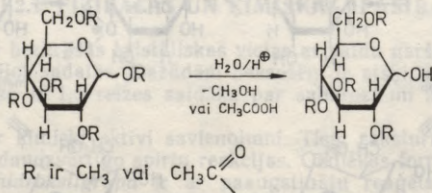
Ar spēcīgiem alkilētājiem un acilētājiem reagentiem reakcijā piedalās arī spirta hidroksilgrupas, veidojot pentametilglikozi un pentaacetilglikozi (sk. 11.1. shēmu).

11.1. shēma

D-glikozes hidroksilgrupu reakcijas

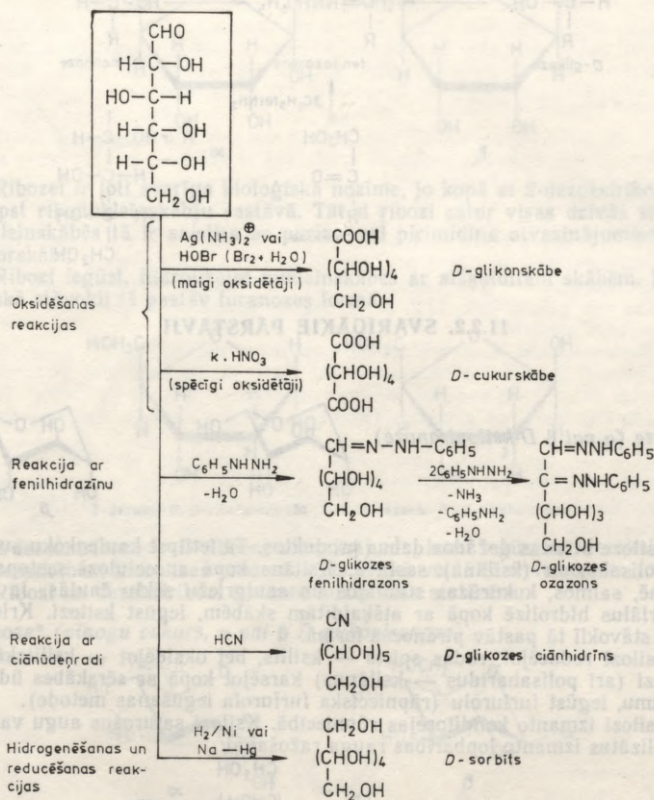


Ar skābēm viegli šķeļas glikozīdskābe C—O:



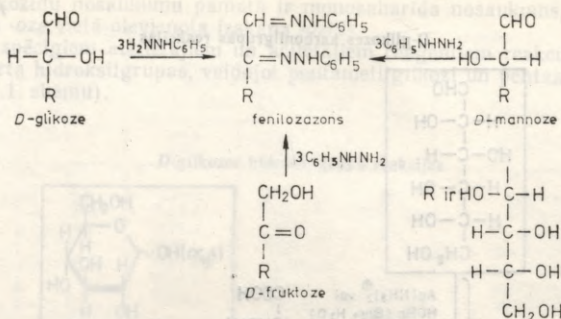
No karbonilgrupas reakcijām raksturīgas ir reducēšanas un oksidēšanas reakcijas, iedarbība ar fenilhidrazīnu un cianūdeņradi (sk. 11.2.

D-glikozes karbonilgrupas reakcijas



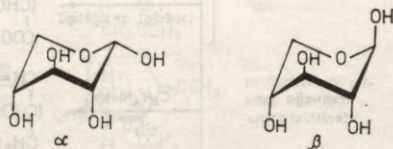
11.

shēmu). Ar maigiem oksidētājiem oksidējas tikai aldehīdgrupa un rodas aldonskābes. Spēcīgi oksidētāji oksidē gan aldehīdgrupu, gan arī pirmējā spirta grupu un veido dikarbonskābes. Reducējot aldoheksozes, rodas sešvērtīgie spirti. Fenilhidrazīna pārākumā veidojas ozazoni (starpprodukti ir fenilhidrazons). Ozazoni ir dzeltenas kristāliskas vielas. Izmanto cukuru identificēšanai. Epimērās aldozes un ketozes, piemēram, *D*-glikoze, *D*-mannoze un *D*-fruktoze veido vienu un to pašu ozazonu.



11.2.2. SVARIGĀKIE PĀRSTĀVJI

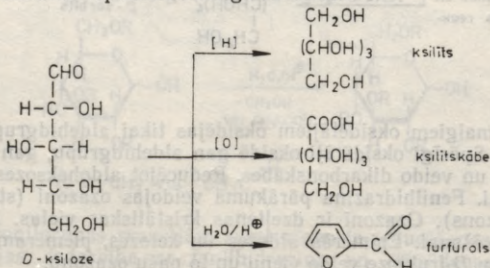
Ksiloze (α vai β D-ksilopiranoze)



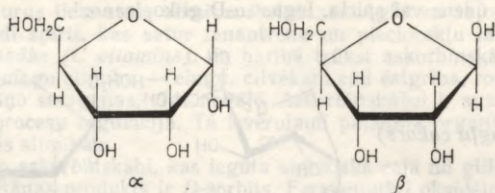
Ksiloze atrodas dažādos dabas produktos. Tā ietilpst kaulenķoku sveķu un polisaharīdu (ksilāna) sastāvā. Ksilāns kopā ar celulozi sastopams koksnē, salmos, kukurūzas stublājos un saulgriežu sēkļu čaulās. Ja šos materiālus hidrolizē kopā ar atšķaidītām skābēm, iegūst ksilozi. Kristāliskā stāvoklī tā pastāv piranozes formā.

Ksilozi reducējot, rodas spirts — ksilīts, bet oksidējot — ksilitkābe. Ksilozi (arī polisaharīdus — ksilānus) karsējot kopā ar sērskābes ūdens šķīdumu, iegūst furfuru (rūpnieciska furfurola iegūšanas metode).

Ksilozi izmanto konditorejas rūpniecībā. Ksilozi saturošus augu valsts hidrolizātus izmanto lopbarības rauga ražošanai.

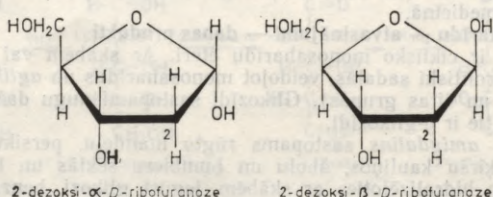


Riboze (α vai β *D*-ribofuranoze)



Ribozei ir ļoti svarīga bioloģiska nozīme, jo kopā ar 2-dezoksiribozi tā ietilpst ribonukleīnskābju sastāvā. Tātad ribozi satur visas dzīvās šūnas. Nukleīnskābēs tā ir saistīta ar purīna vai pirimidīna atvasinājumiem un fosforskābi.

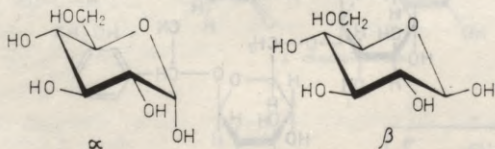
Ribozi iegūst, hidrolizējot nukleīnskābes ar atšķaidītām skābēm. Kristāliskā stāvoklī tā pastāv furanozes formā.



2-dezoksiriboze ir *D*-ribozes atvasinājums, kuru iegūst no dezoksiribonukleīnskābēm hidrolīzes procesā. Kristāliskā veidā tā ir furanozes formā. Ribozi un dezoksiribozi izmanto nukleozīdu sintēzēm.

11.

Glikoze* (vīnogu cukurs, α vai β *D*-glikopiranoze)

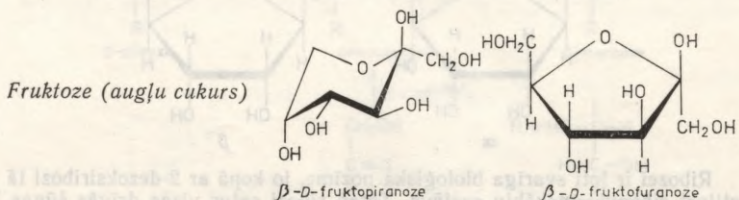


Glikoze ir visizplatītākais monosaharīds. Brīvā veidā sastopama vīnogās, augļos, saistītā veidā — disaharīdos (maltoze, saharoze) un polisaharīdos (ciete, celuloze). Rūpniecībā tīru glikozi iegūst, hidrolizējot kartupeļu vai kukurūzas cieti kopā ar skābēm. Ūdens šķīdumā novērojama mutarotācija.

Glikozi izmanto pārtikas rūpniecībā, medicīnā, tekstilrūpniecībā un spoguļu ražošanā. Tā ir izejviela arī askorbīnskābes un etilspirta iegūšanai.

* No grieķu valodas vārda *glykys* — salds.

Medicinā (ievadišanai vēnā) lieto pārkristalizētu tehnisko glikozi. Pārkristalizē no ūdens vai spirta. Iegūst α -D-glikopiranozi.



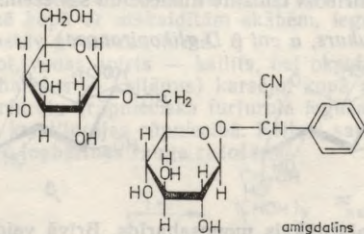
Fruktoze brīvā veidā sastopama augļos, medū ($\approx 50\%$), disaharīdā — saharozes sastāvā un dažos polisaharīdos. Brīvā veidā eksistē β -piranozes, bet disaharīdos — β -furanos formā. Fruktoze ir apmēram 2,5 reizes saldāka par glikozi (sk. 11.2. tab.). Iegūst, hidrolizējot saharozi.

Izmanto medicīnā.

Monosaharīdu — atvasinājumi — dabas produkti

Glikozīdi ir ciklisko monosaharīdu ēteri. Ar skābēm vai fermentiem glikozīdi hidrolītiski sadalās, veidojot monosaharīdus un *aglikonu** (spirtus, fenolus un citas grupas). Glikozīdi sastopami augu dažādās daļās. Galvenokārt tie ir β -glikozīdi.

Glikozīds *amigdalīns* sastopams rūgto mandeļu, persiku, aprikožu, plūmju un ķiršu kauliņos, ābolu un bumbieru sēklās un lauru lapās. Amigdalīnam hidrolizējoties ar skābēm, iegūst glikozi, benzaldehīdu un cianūdeņradi. Amigdalīna hidrolīzi katalizē siekalu un zarnu trakta fermenti emulsīns. Lietojot lielākos daudzumos rūgtās mandeļas (arī ķiršu un plūmju kauliņus), notiek organisma saindēšanās ar zilskābi.



Glikozīdu grupai pieder arī antociāni** (sk. 15.2.3.) — ziedu un augļu ūdenī šķīstošās krāsvielas (augu šūnsulas pigmenti). Tajos aglikons ir flavona vai oksiflavona atvasinājums. Augu krāsu dažādību nosaka ne tikai antociānu molekulu struktūra, bet arī metālu joni, kas tiem piesaistās (ar K^+ — purpurkrāsa, ar Mg^{2+} un Ca^{2+} — zila krāsa).

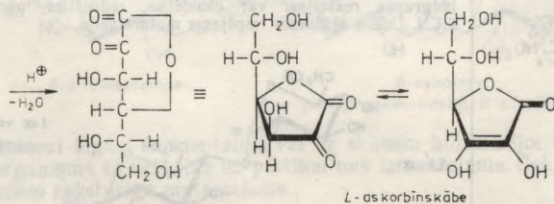
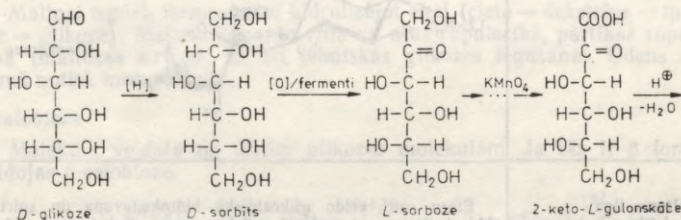
* Glikozīda daļu, kura nav ogļhidrāts, sauc par *aglikonu*.

** No grieķu valodas vārda *anthos* — zieds.

Uzpirkstītes, kreimenes, pērkones, oleandrs un citi augi satur sirds glikozīdus, kurus lieto sirds slimību ārstēšanai. Aglikoni šajos savienojumos ir dažādi spirti, kas satur fenantrēna un pieclocekļu laktona ciklu.

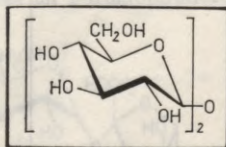
Askorbīnskābe (C vitamīns). Ja barībā trūkst askorbīnskābes, cilvēks saslimst ar smagu slimību — cingu: cilvēkam zūd ēstgriba, rodas locītavu bojājumi, asiņo smaganas, viņš novājē. Askorbīnskābei ir svarīga nozīme oksidācijas procesu regulācijā. Tā ievērojami palielina organisma pretestību infekcijas slimībām.

Plaši lieto askorbīnskābi, kas iegūta sintētiskā ceļā no glikozes. *D*-glikozes reducēšanas produkts ir *D*-sorbīts. Fermentatīvi oksidējot *D*-sorbītu, iegūst *L*-sorbozi, kuru savukārt oksidē ar kālija permanganātu un iegūst 2-keto-*L*-gulonskābi. Skābā vidē notiek laktonizācija (veidojas laktona cikls) un enolizācija (parādība, kad migrē protons); rodas *L*-askorbīnskābe.



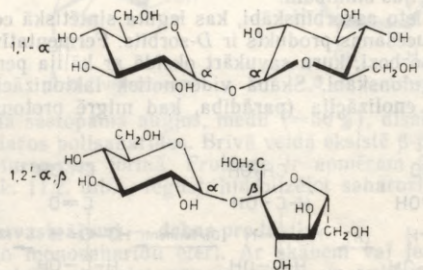
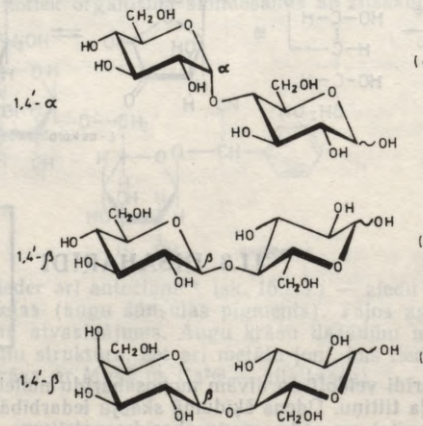
11.

11.3. DISAHARĪDI



Disaharīdi veidoti no divām monosaharīdu molekulām, kas savienotas ar skābekļa tiltiņu. Ūdens šķīdumā skābju iedarbībā tie hidrolizējas (šķeļas ētera saite) un rodas monosaharīdu maisījums. Disaharīdi ir bezkrāsas kristāiskas vielas. Labi šķīst ūdenī (sk. 11.2. tab.).

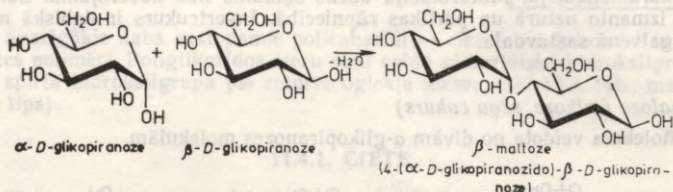
Disaharīdu iedalījums un raksturojums

<p>Trehalozes tipa saistība disaharīdi: trehaloze $C_1 \rightarrow C'_1$ saharoze $C_1 \rightarrow C'_2$</p>	<p>Eteru saiti veido divas glikozīdiskās hidroksilgrupas. Raksturīgas hidroksilgrupu reakcijas: veidojas ēteri, esteri, alkoholi. Nepiemīt reducētāju īpašības.</p>  <p>trehaloze</p> <p>saharoze</p>
<p>Maltozes tipa saistība disaharīdi: maltoze $C_1 \rightarrow C'_4$ celobioze $C_1 \rightarrow C'_4$ laktoze $C_1 \rightarrow C'_4$</p>	<p>Eteru saiti veido glikozīdiskā hidroksilgrupa un spirta hidroksilgrupa pie ceturta oglekļa atoma. Raksturīgas aldehīdgrupas reakcijas: var oksidēties, reducēties, pievienot HCN. Ūdens šķīdumos iespējama mutarotācija.</p>  <p>(α vai β) maltoze</p> <p>(α vai β) celobioze</p> <p>(α vai β) laktoze</p>

11.3.1. SVARĪGĀKIE PĀRSTĀVJI

Maltoze (iesala cukurs)

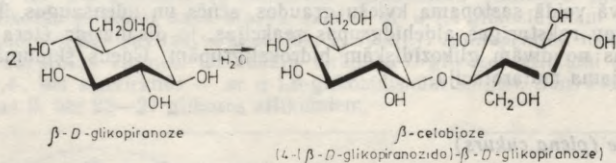
Molekula veidota no divām glikozes molekulām. Ja viena no tām ir β formā, veidojas β -maltoze.



Maltozi iegūst, fermentatīvi hidrolizējot cieti (ciete \rightarrow dekstrīns \rightarrow maltoze \rightarrow glikoze). Maltozi izmanto vīna un alus rūpniecībā, pārtikas rūpniecībā (maltozes sirups), kā arī tehniskās glikozes iegūšanai. Ūdens šķīdumā notiek mutarotācija.

β -celobioze

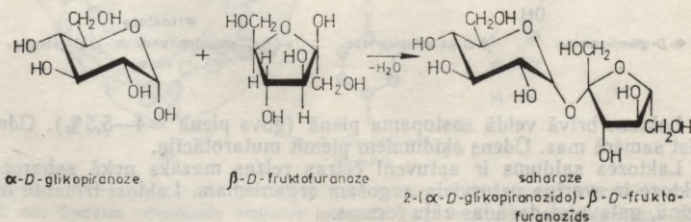
Molekula veidota no divām glikozes molekulām. Ja tās ir β formā, veidojas β -celobioze.



Celobiozi iegūst fermentatīvi vai ar skābēm hidrolizējot celulozi. Cilvēka organismā tā nešķeļas un pārtikai nav izmantojama. Celobiozes ūdens šķīdumiem raksturīga mutarotācija.

Saharoze (niedru, biešu cukurs)

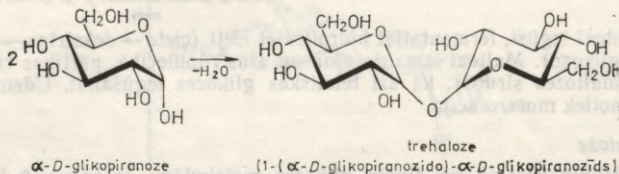
Saharozes molekula veidota no α -glikopiranozes un β -fruktofuranozes molekulām.



Visizplatītākais disaharīds. Iegūst no cukurniedrēm (satur $\approx 20\%$ saharozes) vai cukurbietēm ($\approx 18\%$). Ar skābēm un fermentiem viegli šķeļas, veidojot glikozes un fruktozes maisījumu (mākslīgais medus, *invertcukurs*). Uzmanīgi karsējot, saharoze pārvēršas brūnā masā ar patikamu garšu (karamele). Sādu saharozes termiskās sadalīšanās procesu sauc par *karamelizāciju*. Mutarotācija ūdens šķīdumā nav novērojama. Saharozī izmanto uzturā un pārtikas rūpniecībā. Invertcukurs ir dabiskā medus galvenā sastāvdaļa.

Trehaloze (mikoze, sēņu cukurs)

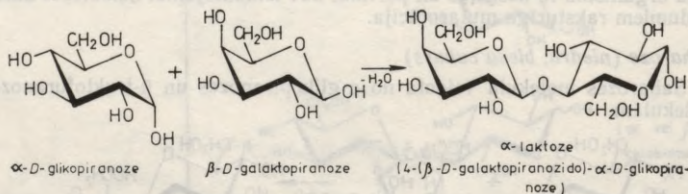
Molekula veidota no divām α -glikopiranozes molekulām.



Brīvā veidā sastopama kviešu graudos, sēnēs un ūdensaugos. Trehalozei nav raksturīgas aldehīdgrupas reakcijas, jo disaharīda ētera saite veidojas no divām glikozīdiskām hidroksilgrupām. Ūdens šķīdumā nav novērojama mutarotācija.

Laktoze (piena cukurs)

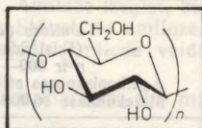
Molekula veidota no α -glikopiranozes un β -galaktopiranozes molekulām.



Laktoze brīvā veidā sastopama pienā (govs pienā $\approx 4-5,5\%$). Ūdenī šķīst samērā maz. Ūdens šķīdumiem piemīt mutarotācija.

Laktozes saldums ir aptuveni četras reizes mazāks nekā saharozei. Laktoze ir svarīga uzturviela augošam organismam. Laktozi izmanto medicīnā, gatavojot dažādas zāļu formas.

11.4. POLISAHARĪDI

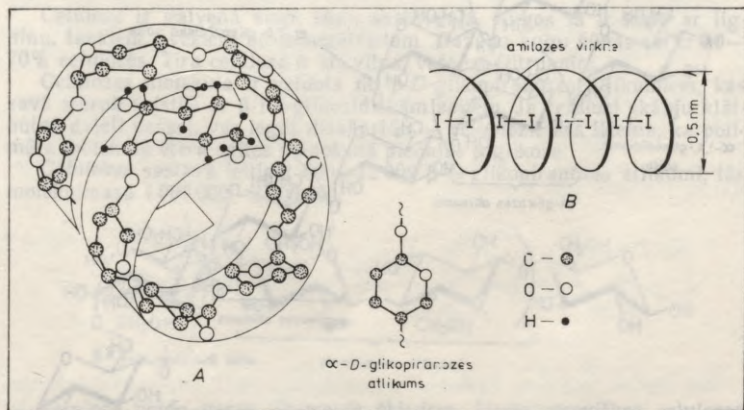


Svarīgākie dabā sastopamie polisaharīdi — ciete un celuloze — ir glikozes polimēri. Poliglikozīdos ēteru saiti veido glikozīdiskā hidroksilgrupa un spirta hidroksilgrupa pie ceturtā oglekļa atoma (sk. 11.3. tab., maltozes tips).

11.4.1. CIETE

Ciete veidojas augos fotosintēzes rezultātā un uzkrājas graudos vai augu pazemes daļās. Sēklās (labības, rīsu un kukurūzas graudos) ir 75% cietes, kartupeļos — 12—24%. Karstā ūdenī ciete uzbriest, veidojot viskozu šķīdumu. To atdzesējot, iegūst cietes klisteri. Raksturīga ir cietes reakcija ar jodu — parādās zils krāsojums. Cietes reakciju ar jodu izmanto analītiskajā ķīmijā — jodometrijā. Cietes šķīdums griež polarizācijas plakni pa labi: $[\alpha]_D^{20} = +195^\circ$.

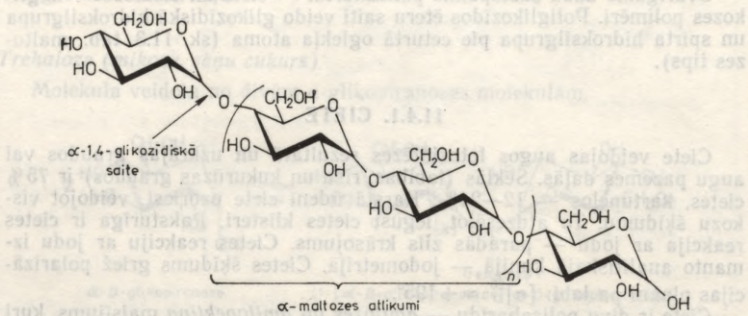
Ciete ir divu polisaharīdu — *amilozes* un *amilopektīna* maisījums, kuri veidoti no α -D-glikozes (α -maltozes) atlikumiem. Amilozes molekulā α -D-glikozes atlikumi savā starpā saistīti ar α -1,4-glikozīdiskām saitēm un veido spirālēs savītas virknes (sk. 11.7. att.). Amilopektīna molekulas veido sapārotas virknes. Galvenajā virknē α -D-glikozes atlikumi saistīti ar α -1,4-, bet sānvirknēs — ar α -1,6-glikozīdiskām saitēm. Sānvirknes atkārtojas ik pēc 23—27 glikozes atlikumiem.



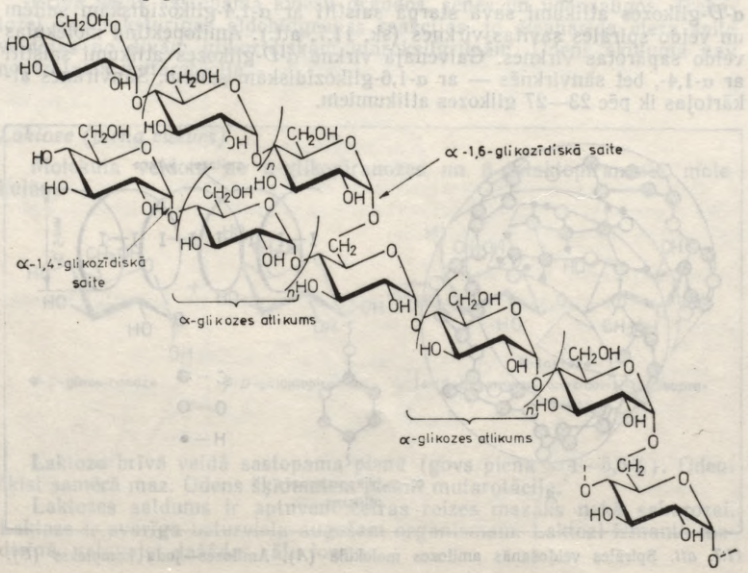
11.7. att. Spirālēs veidošanās amilozes molekulā (A). Amilozes—joda komplekss (B).

amiloze (20%) (škříst údení) <i>n</i> ir 300—1200 α-glikopiranozes atlikumi Molekulmasa 16 000—100 000	Ciete +	amilopektīns (80%) (nešķīst údení) <i>n</i> ir 500—5000 α-glikopiranozes atlikumi Molekulmasa 100 000—1 000 000
---	-------------------	--

Amiloze $[\alpha]_D^{20} = +220^\circ$



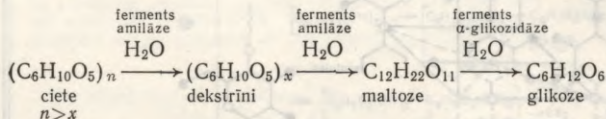
Amilopektīns $[\alpha]_D^{20} = +150^\circ$ (1 N NaOH)



Amilozi iegūst, cieti šķīdinot karstā (80°C) ūdenī. Amiloze izšķīst, bet amilopektīns tikai uzbrīst un paliek cietes graudos. Stāvot no amilozes šķīduma izgulsnējas amiloze (*retrogradācija*). Ar jodu amiloze veido spilgti zilu krāsojumu.

Joda atomi ietverti amilozes spirāles kanālā, kura diametrs 0,5 nm (sk. 11.7. att.).

Ciete fermentu un skābju ietekmē sašķeļas, veidojot dekstrīnus, maltozi un visbeidzot glikozi.



Cietei reakcijās ar parastiem reāģentiem nepiemīt reducētāju īpašības. Tikai jutīgi reāģenti (oksidētāji) liecina par atsevišķu aldehīdgrupu klātbūtni cietē.

Rūpniecībā cieti iegūst no kartupeļiem un kukurūzas.

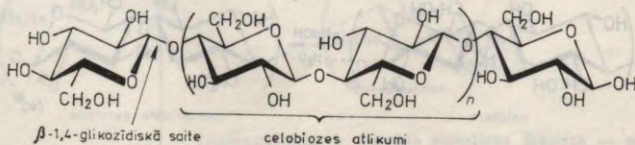
Ciete ir dažādu miltu izstrādājumu galvenā sastāvdaļa. Plaši to izmanto dažādās pārtikas rūpniecības nozarēs. No cietes ražo etilspirtu, citronskābi, pienskābi un citas vielas. Ciete ir izejviela krāsu un līmju izgatavošanai. To lieto par līmi tekstilrūpniecībā. Medicīnā cieti plaši izmanto pūderu, ziežu un tablešu izgatavošanai.

11.4.2. CELULOZE

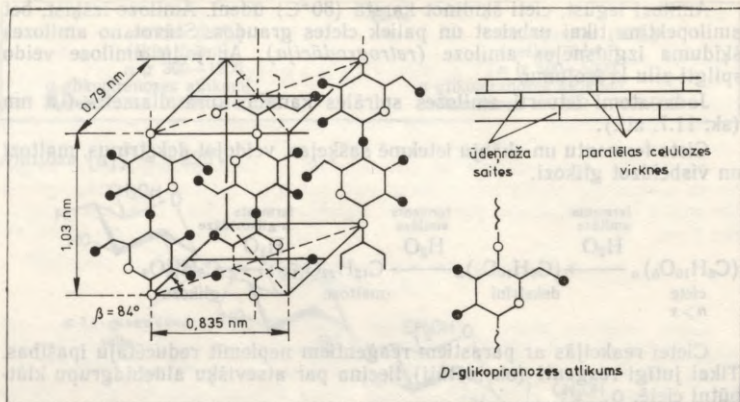
Celuloze ir galvenā augu šūnu sastāvdaļa. Augos tā ir kopā ar lignīnu, taukiem, sveķiem un minerālvielām. Dažādu augu šūnas satur 50–70% celulozes. Tira celuloze ir kokvilna, vate un filtrpapīrs.

Celulozes molekula ir veidota no β -D-glikopiranozes atlikumiem, kas savā starpā saistīti ar β -1,4-glikozidiskām saitēm. Ja celulozi skābju klātbūtnē daļēji sašķeļ, var iegūt disaharīdu — celobiozi. Tas liecina, ka polimēra molekulā ētera savienojumā piedalās β -glikoze.

Celulozes sastāvā ietilpst 600–12 000 β -D-glikopiranozes atlikumi, tās molekulmasa 1 000 000–2 000 000.



Celuloze veido garas diegveida šķiedras, kurās atsevišķas celulozes molekulas saistītas savā starpā ar ūdeņraža saitēm (sk. 11.8. att.).



11.8. att. Celulozes molekulas struktūras fragments.

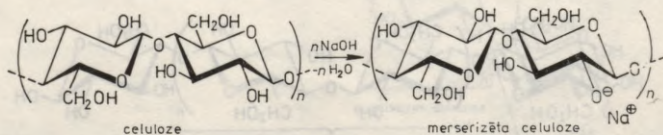
Celulozei raksturīga ne tikai ķīmiska izturība, bet arī liela mehāniskā stiprība.

Celuloze šķīst Šveicera reaktīvā (vara tetraminhidroksīda $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ šķīdumā), cinka hlorīda un sāļsskābes maisījumā un dažās koncentrētās minerālskābēs: HCl (37%), H_2SO_4 (>72%), H_3PO_4 . Organiskos šķīdinātājos celuloze nešķīst. Ūdenī celuloze daļēji uzbriest.

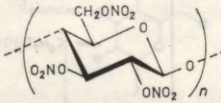
Celuloze ir izejviela papīra, plastmasu, šķiedrmateriālu, limvielu, laku un sprāgstvielu ražošanai (sk. 11.4. tab.).

Hidrolizējot celulozi ar atšķaidītu sērskābi, iegūst glikozes šķīdumu, kuru raudzējot iegūst etilspirtu («hidrolīzes spirtu»).

Apstrādājot celulozi ar nātrija hidroksīdu (merserizācijas process), iegūst šķiedras ar lielāku mehānisko izturību un spidumu. Merseizācijas procesā celuloze uzbriest, kas veicina krāsvielas saistīšanos ar šķiedru. Merseizāciju plaši izmanto tekstilrūpniecībā kokvilnas audumu krāsošanai un viskozes zīda iegūšanai.



Sārma celulozi apstrādājot ar ūdeni, iegūst atkal celulozi (*hidrātcelulozi*) un NaOH . Reģenerēta celuloze ir ar mainītu pirāna cikla telpisko novietojumu makromolekulā.

Modificēta celuloze	Iegūšanas metode
<p>Nitroceluloze</p> <p>Piroksilīns</p> <p>Koloksilīns</p> <p>Kolodijs Celuloīds</p>	<p>Celulozi apstrādājot ar slāpekļskābes un sērskābes maisījumu, atkarībā no reakcijas apstākļiem iegūst celulozes nitrātu, kurā esterificēta viena, divas vai visas trīs glikozes hidroksilgrupas. Celulozes trinitrātu* — piroksilīnu — izmanto bezdūmu pulvera ražošanai. Celulozes mononitrātus un dinitrātus (koloksilīnu) izmanto nitrolaku, nitrokrāsu un caurspīdīgu plēvju iegūšanai. Koloksilīna spirta—ētera šķīdumu (kolodiju) plastificējot ar kamparu, iegūst celuloīdu.</p> <div style="text-align: center;">  <p>celulozes trinitrāts</p> </div> <p>Celuloīds bija pirmā zināmā plastmasa, ko pagājušā gadsimta beigās plaši sāka izmantot kā termoplastisku materiālu. Celuloīda būtisks trūkums ir vieglā degamība.</p>

* Celulozes trinitrātā teorētiski aprēķinātais slāpekļa daudzums ir 14,14%. Praktiski iegūta piroksilīnā slāpekļa saturs ir nedaudz mazāks un nepārsniedz 13,5%. Tātad nitrogrupu skaits $\leq 2,8$.

12. KARBONSKĀBES

Karbonskābes ir ogļūdeņražu skābekļa atvasinājumi, kuru molekulās

ir viena vai vairākas karboksilgrupas $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$.

Karbonskābes iedala atkarībā no karboksilgrupu skaita molekulā un ogļūdeņraža atlikuma rakstura. Karboksilgrupas atvasinājumus (halogēnanhidrīdus, anhidrīdus, esterus, amīdus, nitrīlus u. c.) un ogļūdeņraža atlikumā aizvietotās karbonskābes (halogēnkarbonskābes, hidroksikarbonskābes, aminokarbonskābes) apskata nodaļās par karbonskābju funkcionālajiem atvasinājumiem un aizvietotajām karbonskābēm.

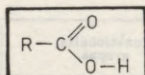
12.1. tabula

Karbonskābju iedalījums

Iedalījums	Apakšgrupas	Funkcionālās grupas
Monokarbonskābes	Piesātinātās Nepiesātinātās Arēnkarbonskābes	—COOH
Dikarbonskābes	Piesātinātās Nepiesātinātās Arēndikarbonskābes	—(COOH) ₂
Karbonskābju funkcionālie atvasinājumi	Halogēnanhidrīds Anhidrīdi Esteri Amīdi Nitrīli Peroksiskābes	—COX $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{—C—O—C—} \end{array}$ —COOR' —CONH ₂ , —CONR' ₂ —CN $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—O—OH} \end{array}$

12.

Iedalījums	Apakšgrupas	Funkcionālās grupas
Halogēnkarbonskābes	α , β , γ halogēnkarbonskābes Halogēnārēnkarbonskābes	Viena vai vairākas —X —COOH
Hidroksikarbonskābes	α , β , γ un δ hidroksikarbon- skābes Hidroksiarēnkarbonskābes	Viena vai vairākas —OH —COOH
Aminokarbonskābes	α , β , γ aminokarbonskābes Aminoarēnkarbonskābes	Viena vai vairākas —NH ₂ —COOH
Oksokarbonskābes	Aldehidkarbonskābes Ketokarbonskābes	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—} \\ \quad \quad \quad \text{H} \end{array}$ C=O —COOH



12.1. MONOKARBONSKĀBES

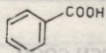
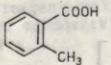
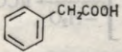
Karbonskābju nosaukuma pamatā ir garākās ogļūdeņraža virknes nosaukums, kurā ietilpst arī karboksilgrupas oglekļa atoms, pievienojot vārdu «skābe». Karboksilgrupas oglekļa atomu apzīmē ar pirmo numuru. Skābes var uzskatīt arī par ogļūdeņražu atvasinājumiem, kuros viens ūdeņradis aizvietots ar karboksilgrupu. Vārdu «karbonskābe» pievieno ogļūdeņraža nosaukumam. Oglekļa atomu numerācijā karboksilgrupas C atoms neietilpst. Vienkāršāko skābju nosaukšanai izmanto triviālos nosaukumus.

Atņemot karbonskābei OH grupu, iegūst karbonskābes atlikumu jeb *acilgrupu*



Karbonskābju atlikumiem lieto triviālos nosaukumus, kurus atvasina no skābju latīniskajiem nosaukumiem (sk. 12.2. tab.).

Karbonskābju nomenklatūra un acilgrupu nosaukumi

Strukturformula	Triviālais nosaukums* Sistemātiskā nomenklatūra	Acilgrupas nosaukums
HCOOH	Skudrskābe* Metānskābe	Formil
CH ₃ COOH	Etiķskābe* Etānskābe Metānkarbonkābe	Acetil
CH ₃ CH ₂ COOH	Propionskābe* Propānskābe Etānkarbonkābe	Propionil
CH ₃ CH ₂ CH ₂ COOH	Sviestskābe* Butānskābe 1-propānkarbonkābe	Butiril
CH ₃ -CH-COOH CH ₃	Izosviestskābe* 2-metilpropānskābe 2-propānkarbonkābe	Izobutiril
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ COOH	Baldriānskābe* Pentānskābe 1-butānkarbonkābe	Valeril
CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH	Palmitīnskābe* Heksadekānskābe 1-pentadekānkarbonkābe	Palmitoil
CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH	Stearīnskābe* Oktadekānskābe 1-heptadekānkarbonkābe	Stearoil
CH ₂ =CHCOOH	Akrīlskābe* Propēnskābe Etilēnkarbonkābe	Akriloil
CH ₂ =C-COOH CH ₃	Metakrīlskābe* 2-metilpropēnskābe	Metakriloil
$\begin{array}{c} \text{H} \qquad \text{COOH} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} = \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{H} \end{array}$	Krotonskābe* <i>trans</i> -2-butēnskābe	Krotonoil
HC-(CH ₂) ₇ -CH ₃ HC-(CH ₂) ₇ -COOH	Oleīnskābe* <i>cis</i> -9-oktadecēnskābe	Oleoil
	Benzoskābe* Benzolkarbonkābe	Benzoil
	<i>o</i> -toluīlskābe* <i>o</i> -toluolkarbonkābe	<i>o</i> -toluoil
	Feniletīkskābe* Feniletānskābe	Fenilacetil

12.

12.1.1. PIESĀTINĀTĀS MONOKARBONSKĀBES

Iegūšanas metodes. Monokarbonskābju iegūšanai izmanto vairākas sintētiskās metodes: organisko savienojumu oksidēšanas un hidrolīzes reakcijas, metālorganisko savienojumu pārvērtības. Svarīga rūpnieciska metode ir spirtu un alkēnu karbonilēšanas reakcijas.

12.3. tabula

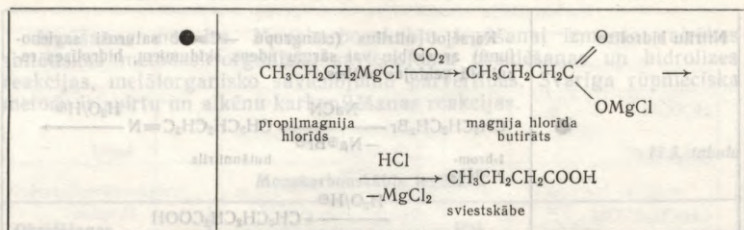
Monokarbonskābju iegūšana

<p>Oksidēšanas reakcijas</p>	$\text{RCH}_2\text{OH} \xrightarrow{[\text{O}]} \text{RCOOH}$ $\text{RCH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{R} \xrightarrow{[\text{O}]} \text{RCH}_2\text{COOH} + \text{RCOOH}$ $\left. \begin{array}{l} \text{RCH}_2\text{CH}_2\text{R} \\ \text{RCH}=\text{CHR} \\ \text{RC}\equiv\text{CR} \end{array} \right\} \xrightarrow{[\text{O}]} 2\text{RCOOH}$
<p>Spirtu oksidēšana (sk. 4.1.4.) ●</p> <p>Aldehīdu un ketonu oksidēšana (sk. 10.2.3.) ●</p> <p>Alkānu, alkēnu un alkīnu oksidēšana (sk. 2.1.4., 2.2.4., 2.4.4.) ●</p>	<p>Oksidēšanai izmanto skābekli katalizatoru klātbūtnē (Cu, CuO u. c.) vai arī neorganiskos oksidētājus (KMnO₄, Na₂Cr₂O₇, CrO₃, H₂O₂, HNO₃ u. c.).</p> $\begin{array}{ccc} \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{OH} & \xrightarrow{[\text{O}]/\text{KMnO}_4} & \text{CH}_3\text{CHCOOH} \\ & & \\ \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 \\ \text{2-metilpropanols} & & \text{2-metilpropānskābe} \\ & & \text{(izosviestskābe)} \end{array}$ $\begin{array}{ccc} \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 & \xrightarrow{\text{KMnO}_4/\text{H}^\oplus, t^\circ} & \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COOH} \\ & & \quad \quad \quad \\ \text{O} & & \text{propānskābe} \quad \quad \text{etiķskābe} \\ \text{pentanons-2} & & \end{array}$ $\begin{array}{ccc} \text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3 & \xrightarrow{\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}^\oplus, t^\circ} & 2\text{CH}_3\text{COOH} \\ \text{butēns-2} & & \end{array}$
<p>Hidrolīzes reakcijas</p>	$\text{RCH}_2\text{C}=\text{N} \xrightarrow[\text{-NH}_4^\oplus]{\text{H}_2\text{O}/\text{H}^\oplus} \text{RCH}_2\text{COOH}$ $\text{RCCl}_3 \xrightarrow[\text{-3Cl}^\ominus]{\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^\ominus} \left[\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{OH} \end{array} \right] \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} \text{RCOOH}$

<p>Nitrilu hidrolīze</p> <p>●</p>	<p>Karsējot nitrilus (ciāngrupu $\text{—C}\equiv\text{N}$ saturoši savienojumi) ar skābju vai sārnu ūdens šķīdumiem, hidrolīzes rezultātā veidojas skābes.</p> $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br} \xrightarrow[\text{—Na}^\oplus\text{Br}^\ominus]{\text{NaCN}} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{N} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}/\text{H}^\oplus}$ <p>1-brom-propāns butānnitrils</p> $\xrightarrow{\text{H}_2\text{O}/\text{H}^\oplus} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ <p style="text-align: center;">sviestskābe</p>
<p>Trihalogenīdu hidrolīze</p> <p>●</p>	$\text{CH}_2\text{CCl}_3 \xrightarrow[\text{—H}_2\text{O}]{\begin{matrix} 3\text{Na}^\oplus\text{OH}^\ominus \\ \text{—}3\text{Na}^\oplus\text{Cl}^\ominus \end{matrix}} \text{CH}_3\text{COOH}$ <p>1,1,1-tri-hloretāns</p>
<p>Oksosintēze (V. Repe, 1949)</p>	$\text{RCH}=\text{CH}_2 \xrightarrow{\text{CO}+\text{H}_2\text{O}/\text{k at.}; t^\circ} \text{RCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ $\xrightarrow{\quad} \begin{matrix} \text{RCH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{COOH} \end{matrix}$ $\text{R}-\text{OH} \xrightarrow{\text{CO}/\text{HCo}(\text{CO})_4; 180^\circ\text{C}} \text{R}-\text{COOH}$
<p>Alkēnu karbonilēšana</p> <p>●</p>	$\text{CH}_2=\text{CH}_2 \xrightarrow{\text{CO}/\text{HCo}(\text{CO})_4; t^\circ, p} \begin{matrix} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ \\ \text{O} \end{matrix}$ <p style="text-align: center;">→ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ propānskābe</p>
<p>Spirtu karbonilēšana</p> <p>●</p>	$\text{CH}_3\text{OH} \xrightarrow{\text{CO}/\text{HCo}(\text{CO})_4; t^\circ, p} \text{CH}_3\text{COOH}$ <p>Alkēni un spirti, reaģējot ar oglekļa(II) oksīdu metālu karbonīlu klātbūtnē, veido monokarbonskābes. Alkēnu karbonilēšanai lieto niķeļa tetrakarbonīlu, bet spirtu karbonilēšanai — kobalta hidrokarbonīlu ($\text{HCo}(\text{CO})_4$)</p>
<p>Grīnžāra reaģenta reakcijas ar oglekļa(IV) oksīdu</p> <p>Grīnžāra reaģents</p>	$\text{R}-\text{MgX} \xrightarrow{\begin{matrix} \delta^\ominus \quad \delta^\oplus & \delta^\oplus & \delta^\oplus \\ \delta^\oplus & \delta^\oplus & \delta^\oplus \\ \text{O} & = & \text{C} & = & \text{O} \end{matrix}} \begin{matrix} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C} \\ \\ \ominus \\ \text{OMgX} \end{matrix} \xrightarrow[\text{—MgX}_2]{\text{H}^\oplus\text{X}^\ominus} \text{RCOOH}$ <p style="text-align: center;">karbonskābes magnija sāls</p>

12.





Fizikālās īpašības. Monokarbonskābes ir bezkrāsas šķidrumi vai kristāliskas vielas ar raksturīgu asu smaku. Savienojumiem ir samērā augstas viršanas temperatūras (sk. 11.4. tab.), jo starp molekulām pastāv spēcīgas starpmolekulārās ūdeņraža saites (dimēri vai virknes asociāti) (sk. 12.1. att.).

12.4. tabula

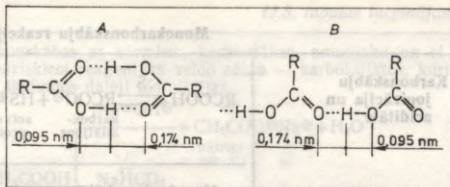
Monokarbonskābju fizikālās konstantes

Formula	Nosaukums	Kuš. temp., °C	Virš. temp., °C	K_a^* (H ₂ O), 25 °C	Šķīdība g/100 g H ₂ O, 25 °C
HCOOH	Skudrskābe	8,3	100,7	$1,8 \cdot 10^{-4}$	∞
CH ₃ COOH	Etiķskābe	16,8	118,1	$1,76 \cdot 10^{-5}$	∞
CH ₃ CH ₂ COOH	Propionskābe	-20,8	141,1	$1,34 \cdot 10^{-5}$	∞
CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH	Sviestskābe	-5,3	163,5	$1,54 \cdot 10^{-5}$	∞
CH ₃ (CH ₂) ₃ COOH	Baldriānskābe	-33,8	187	$1,51 \cdot 10^{-5}$	3,7
CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH	Palmitīnskābe	63	269 (100 mm Hg)	—	nešķīst
CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH	Stearīnskābe	70	287 (100 mm Hg)	—	nešķīst
CH ₂ =CH-COOH	Akrilskābe	13	141,6	$5,6 \cdot 10^{-5}$	—
CH ₂ =C(CH ₃)-COOH	Metakrilskābe	16	160,5	—	—
C ₁₇ H ₃₃ COOH	Oleīnskābe	16,3	225 (10 mm Hg)	—	nešķīst
C ₁₇ H ₃₁ COOH	Linolskābe	-5,2	230 (15 mm Hg)	—	nešķīst
C ₁₇ H ₂₉ COOH	Linolēnskābe	11	232 (17 mm Hg)	—	nešķīst
C ₆ H ₅ COOH	Benzoskābe	122,4	249	$6,5 \cdot 10^{-5}$	0,34
C ₆ H ₅ CH ₂ COOH	Feniletiķskābe	76,9	266,5	$5,5 \cdot 10^{-5}$	1,66
o-CH ₃ C ₆ H ₄ COOH	o-toluīliskābe	106	259	$1,35 \cdot 10^{-5}$	0,12

* K_a — skābes disociācijas konstante (a — no angļu valodas vārda *acid* — skābe).

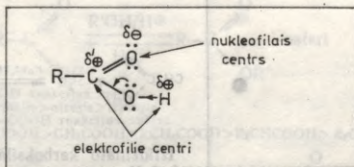
Karbonskābju karbo-
silgrupā pastāv konju-
gācija starp hidroksilgrup-
pas nedalītajiem elektro-
nu pāriem un karbonil-
grupas elektronu sistēmu.
Šis elektronu konjugāci-
jas rezultātā karboksil-
grupā veidojas divi reak-
cijas centri — nukleofi-
lais un elektrofilais centrs
(sk. 12.2. att.).

Infrasarkanos absorb-
cijas spektros dimēra kar-
bonilgrupai raksturīgas
valences svārstības raj-
onā $1700-1720\text{ cm}^{-1}$ ar
izteiktu spektra intensi-
tāti (monomēram $\nu_{\text{C=O}}$
 1760 cm^{-1}). Hidroksilgrup-
pai (sakarā ar starpmole-
kulārām ūdeņraža sai-
tēm) raksturīgas valences
svārstības rajonā $2500-3000\text{ cm}^{-1}$ (monomēram
 ν_{OH} 3550 cm^{-1}).



12.1. att. Monokarbonskābju starpmolekulāro ūdeņraža
saišu veidošanās:

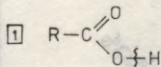
A — cikliskis dimērs, B — lineārs asociāts.



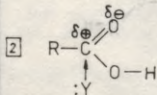
12.2. att. Reakcijas centri karboksilgrupā.

Kīmiskās īpašības. Monokarbonskābju daudzveidīgo reaģētspēju var
raksturot ar četriem galvenajiem reakciju tipiem:

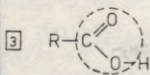
12.



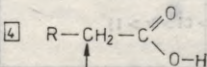
O—H saites saraušana
(karbonskābju jonizācija)



reakcijas pie karbonilgrupas oglekļa atoma
(karbonskābju esteru un halogēnanhidrīdu un citu sa-
vienojumu veidošanās)



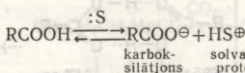
dekarboksilešana



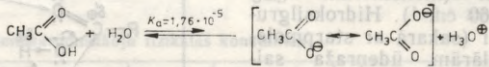
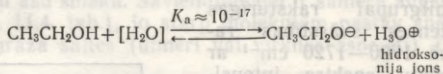
reakcijas pie α oglekļa atoma
(ūdeņraža atoma aizvietošana ar halogēna atomu).

Monokarbonskābju reakcijas

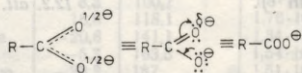
Karbonskābju
jonizācija un
aciditāte



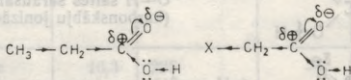
Monokarbonskābēm saites O—H jonizācija notiek vieglāk nekā spirtu molekulās (skābēm saites O—H polaritāte ir lielāka). Spirta jonizācijas veidojas anjons, kuram negatīvais lādiņš lokalizēts uz skābekļa atoma. Karboksilācijonā negatīvais lādiņš delokalizēts uz abiem skābekļa atomiem. Piemēram, etanola un etiķskābes disociācija ietens šķīdumā noris šādi:



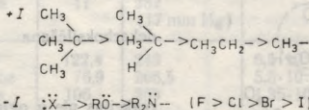
Izlidzināto karboksilācija elektronu blīvumu var attēlot sekojoši:



Alkilgrupu (+I efekts) ievadīšana ogļūdenraža virknē samazina aciditāti (disociācijas konstanti K_a). Elektronegatīvi atomi vai grupas (-I efekts), it īpaši, ja tie atrodas blakus karboksilgrupai, aciditāti paaugstina.

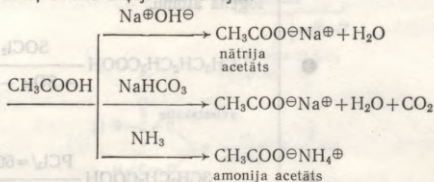


Indukcijas efekti:

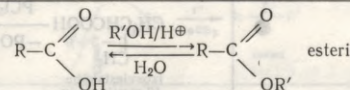


**Karbonskābju sāļi —
karboksilāti**

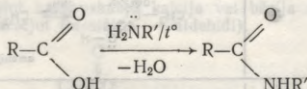
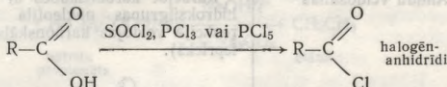
Karbonskābes ar sārmiem, karbonātiem, amonjaku un citiem bāziskiem reagentiem veido sāļus — karboksilātus, kuri ūdens šķīdumos daļēji hidrolizējas.



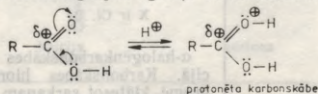
Karbonskābju sāļu nosaukšanai pamatā ir skābju latīniskie nosaukumi, piemēram, $\text{HCOO}^\ominus\text{Na}^\oplus$ nātrija formiāts, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^\ominus\text{NH}_4^\oplus$ amonija butirāts.

**Reakcijas pie karbonil-
grupas oglekļa
atoma**


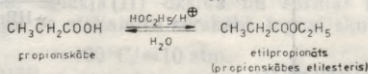
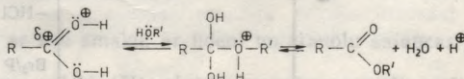
R'OH reakcijas spēja:
pirmējie > otrējie > trešējie
R-COOH reakcijas spēja:
 $\text{HCOOH} > \text{CH}_3\text{COOH} > \text{RCH}_2\text{COOH} > \text{R}_2\text{CHCOOH} > \text{R}_3\text{CCOOH}$


Esteru veidošanās

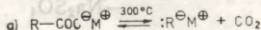
Esteru veidošanās notiek ar spirtiem skābju klātbūtnē. Protons, pievienojoties karbonilgrupas skābekļa atomam, paaugstina karbonilgrupas oglekļa atoma elektrofilītāti:



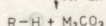
Protonēta karbonskābe tālāk viegli reaģē ar spirtiem (nukleofils reagens):



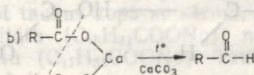
<p>Halogēnanhidrīdu veidošanās</p> <p>●</p>	<p>Reakcijās ar tionilhlorīdu vai fosfora halogēniem karbonskābēm raksturīga hidroksilgrupas aizvietošana ar halogēna atomu.</p> $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH} \xrightarrow[\text{-SO}_2; \text{-HCl}]{\text{SOCl}_2} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{Cl} \end{array}$ <p>sviestskābe butirilhlorīds</p> $3\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} \xrightarrow[\text{-H}_3\text{PO}_3]{\text{PCl}_5/\approx 60^\circ\text{C}} 3\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{Cl} \end{array}$ <p>propionskābe propionilhlorīds</p>
<p>Amīdu veidošanās</p> <p>●</p>	<p>Karsējot karbonskābes ar amonjaku vai amīniem, notiek hidroksilgrupas nukleofilā aizvietošanās. Bez karsēšanas reakcijā veidojas karbonskābes sāls — amonija acetāts (sk. iepriekš).</p> $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH} \xrightarrow[\text{-POCl}_3; \text{-HCl}]{\text{PCl}_5/\approx 100^\circ\text{C}} \text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{Cl} \end{array}$ <p>izsviestskābe (2-metilpropānskābe) izobutilhlorīds</p> $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{OH} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{O}^-\text{NH}_4^+ \xrightarrow[\text{-H}_2\text{O}]{\sim 200^\circ\text{C}} \text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2$ <p>amonijs acetāts acetamīds</p>
<p>Reakcijas pie α oglekļa atoma</p> <p>●</p>	<p>$\text{RCH}_2\text{COOH} \xrightarrow[\text{-HX}]{\text{X}_2/\text{P}, \text{PBr}_3 \text{ vai } \text{PCl}_3} \text{RCH}(\text{X})\text{COOH}$</p> <p>X ir Cl, Br α-halogēnkarbonskābes</p> <p>α-halogēnkarbonskābes iegūst tiešās halogēnēšanas reakcijā. Karbonskābes hlorē paaugstinātā temperatūrā, bet bromē, kļātesot sarkanam fosforam (vai PBr₃).</p> $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} \xrightarrow[\text{-HCl}]{\text{Cl}_2/t^\circ} \text{CH}_3\text{CH}(\text{Cl})\text{COOH}$ <p>α-hlorpropānskābe</p> $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} \xrightarrow[\text{-HBr}]{\text{Br}_2/\text{P}} \text{CH}_3\text{CH}(\text{Br})\text{COOH}$ <p>α-brompropānskābe</p>

Karbonskābju dekarboksilēšana


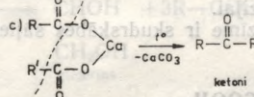
karbenjons



alkāni

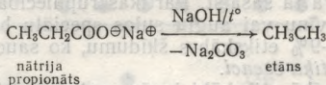


aldehīdi

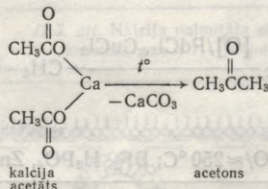


ketoni

Sakausējot karbonskābju sāļus ar sārnu, notiek sāļu dekarboksilēšanās un veidojas ogļūdeņraži.



Karsējot karbonskābju kalcija vai bārija sāļus, rodas ketoni (karsējot formiātus, — aldehīdi).

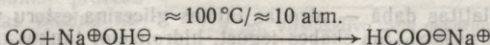


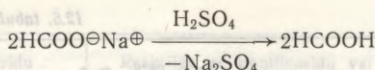
12.

Svarīgākie pārstāvji
Skudrskābe HCOOH

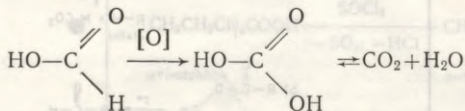
Bezkrāsas šķidrums ar asu smaku, ar ūdeni un etanolu sajaucas jebkurās attiecībās.

Skudrskābi iegūst no oglekļa(II) oksīda un sārma: rodas nātrija formiāts, kuru apstrādājot ar atšķaidītu sērskābi iegūst skudrskābi:





Skudrskābe atšķirībā no citām karbonskābēm, tāpat kā aldehidi, spēj oksidēties.



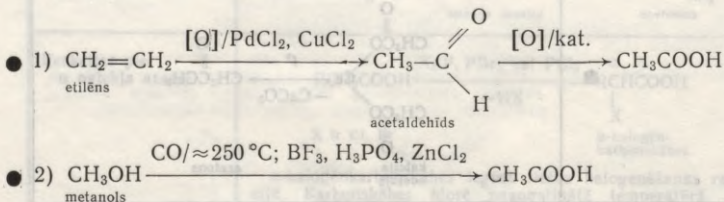
Skudrskābes reducējošās īpašības izmanto praksē. To lieto tekstilrūpniecībā par kodinātāju vilnas un kokvilnas audumu krāsošanā, ādu apstrādē. Skudrskābei ir antiseptiskas īpašības, un to izmanto raudzēšanas kublu dezinfekcijai.

Svarīga nozīme ir skudrskābes sāļiem — formātiem un skābes esteriem.

Etīķskābe CH_3COOH

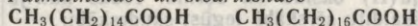
Bezkrāsas šķidrums ar asu smaku. Ar ūdeni un etanolu sajaucas jebkurās attiecībās. Bezūdens etīķskābi sauc par ledus etīķskābi, jo $16,6^\circ\text{C}$ temperatūrā tā sasalst. Pārtikas rūpniecības vajadzībām etīķskābi iegūst, raudzējot vīnu vai augļu sulas speciālu baktēriju klātbūtnē. Pārdošanai gatavo 5—9% etīķskābes šķīdumu, ko sauc par *galda etiķi*, vai 70% šķīdumu — *etiķa esenci*.

Rūpniecībā etīķskābi iegūst galvenokārt sintētiski: oksidējot acetaldehīdu, kuru savukārt iegūst no etilēna (1), acetilēna vai karbonilejot metanolu (2).



Etīķskābi plaši izmanto par izejvielu mākslīgo šķiedru (acetātziņa), laku un krāsu, medikamentu un pārtikas rūpniecībā. Etīķskābi izmanto arī tekstilrūpniecībā audumu krāsošanā un apdrukāšanā. Etīķskābes sāļi — acetāti — izmantojami par kodinātājiem tekstilrūpniecībā.

Palmitīnskābe un stearīnskābe



Plaši izplatītas dabā — atrodas taukos glicerīna esteru veidā. Ūdeni tās praktiski nešķīst. Šīs skābes iegūst, hidrolizējot taukus. Palmitīnskā-

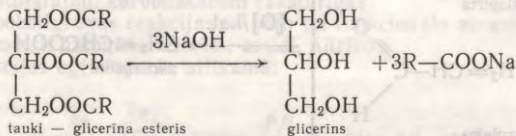
bes un stearīnskābes sāļus izmanto par virsmaktīvām vielām un mazgāšanas līdzekļiem. Nātrija sāļi ir cietās ziepes, bet kālija sāļi — šķidrās ziepes.

Ziepes $R-COO^{\ominus}M^{\oplus}$

R ir $C_{15}H_{31}$, $C_{17}H_{35}$, $C_{17}H_{33}$

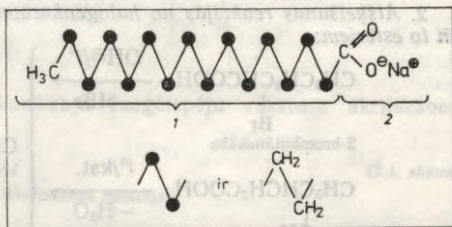
M ir Na, K

Rūpniecībā ziepes iegūst, vārot taukus kopā ar sārmu. Ja lieto nātrija hidroksīdu, iegūst nātrija palmitātu ($C_{15}H_{31}COONa$), nātrija stearātu ($C_{17}H_{35}COONa$) un nātrija oleātu ($C_{17}H_{33}COONa$). Tauku hidrolīzi ar sārmu sauc par *pārziepošanas reakciju*:

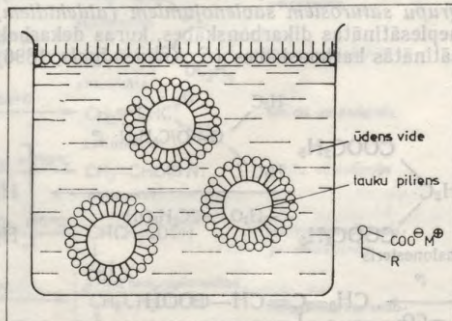


Ziepju molekula sastāv no hidrofobā ogleņūdeņraža atlikuma un hidrofīlā karboksilātjona (sk. 12.3. att.).

Ziepju šķīdumam saskaroties ar netīrumiem (taukiem u. c. vielām), ziepju molekulas hidrofobā daļa orientējas pret šo vielu. Hidrofīlā grupa, kura vērsta pret ūdeni, samazina virsmas spraigumu, veicinot slapināšanos, taukaino vielu atraušanas no auduma un taukaino daļiņu atraušanas citai no citas. Ziepju molekulu noteiktās orientācijas dēļ veidojas stabila plēvīte, kura aptver tauku pilienus un rada noturīgu emulsiju (sk. 12.4. att.). Orientētās ziepju molekulas mazgāšanas procesā aizvāc, beržot un skalojot. Mazgāšanas procesā radušās putas veicina netīrumu nodalīšanu.



12.3. att. Nātrija palmitāta struktūra:
1 — hidrofobā grupa; 2 — hidrofīlā grupa.



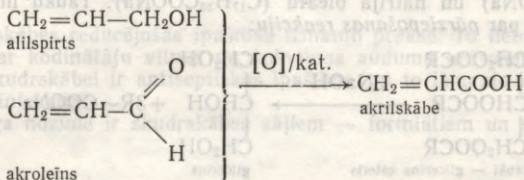
12.4. att. Virsmaktīvo vielu molekulu izvietojums šķīdumā.

12.1.2. NEPIESĀTINĀTĀS MONOKARBONSKĀBES

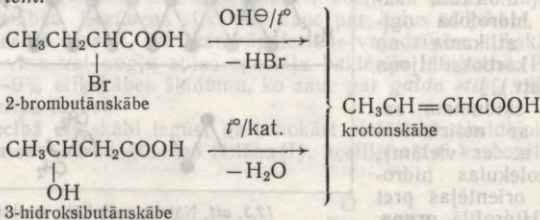
Nepiesātināto monokarbonskābju nomenklatūras pamatā ir jau zināmie principi, kurus lieto, nosaucot alkēnus un karbonskābes. Vienkāršāko nepiesātināto monokarbonskābju nosaukšanai izmanto triviālos nosaukumus (sk. 12.2. tab.).

Iegūšanas metodes. Nepiesātināto monokarbonskābju iegūšanai var izmantot parastās karbonskābju iegūšanas metodes, izvēloties savienojumus, kuru molekulas satur vai nu funkcionālo grupu (karboksilgrupu) vai dubultsaiti.

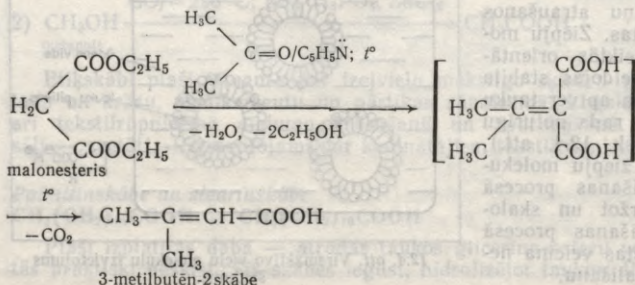
1. *Oksidējot nepiesātinātos spirtus vai aldehidus:*



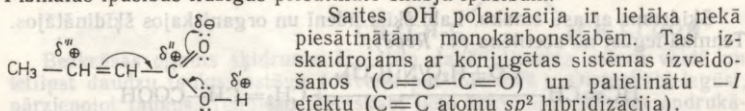
2. *Atšķelšanas reakcijās no halogēnkarbonskābēm vai hidroksiskābēm un to esteriem:*



3. *Malonesteru (malonskābes dietilesteru) kondensācija ar karbonilgrupu saturošiem savienojumiem (aldehīdiem, ketoniem).* Reakcijā rodas nepiesātinātās dikarbonskābes, kuras dekarboksilējot iegūst α vai β nepiesātinātās karbonskābes (*E. Knēvenūgels, 1896*).



Fizikālās un ķīmiskās īpašības. Nepiesātinātās monokarbonskābes ir bezkrāsas šķidrumi vai kristāliskas vielas ar asu smaku (sk. 12.4. tab.). Fizikālās īpašības līdzīgas piesātināto skābju īpašībām.

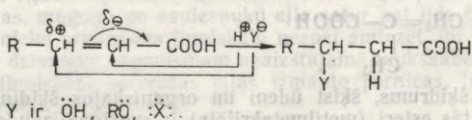


Grupējumam C=C attālinoties no karbonilgrupas, -I efekts samazinās (arī aciditāte).

α un β nepiesātinātās karbonskābes ir stiprākas skābes nekā piesātinātās karbonskābes.

Nepiesātinātajām karbonskābēm raksturīgas

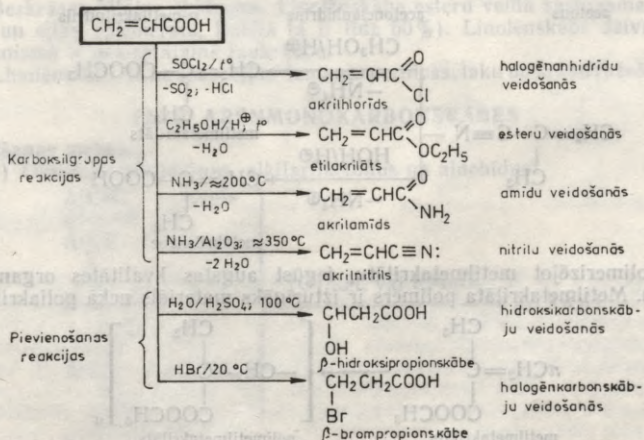
- 1) karboksilgrupas reakcijas — sāļu un funkcionālo atvasinājumu veidošanās (esteri, halogēnanhidrīdi, amīdi, nitrili);
- 2) reakcijas ogļūdeņraža atlikumā:



Nepiesātināto monokarbonskābju reaģētspēju raksturo akrilskābes reakcijas (sk. 12.1. shēmu).

12.1. shēma

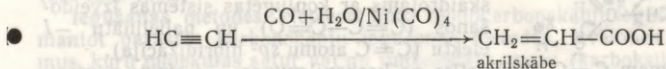
Akrilskābes reakcijas



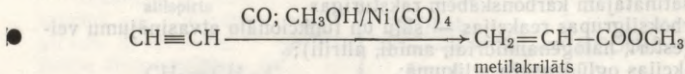
Svarīgākie pārstāvji

Akrilskābe $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$

Šķidrums ar asu smaku. Labi šķīst ūdenī un organiskajos šķīdinātājos. Tehnikā iegūst no acetilēna (V. Repe):



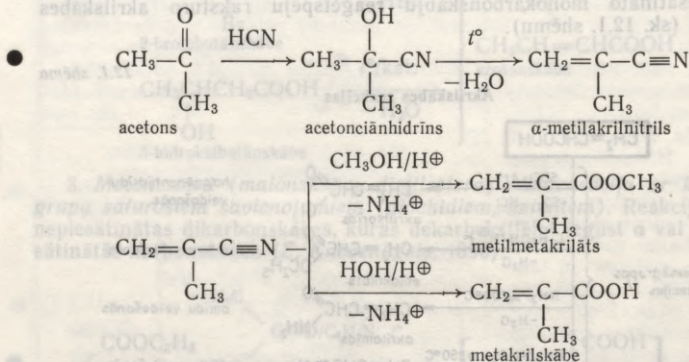
Akrilskābe un tās esteri, it sevišķi akrilskābes metilesteris — metilakrilāts, viegli polimerizējas. Izmanto organiskā stikla ražošanai. Metilakrilātu iegūst šādi:



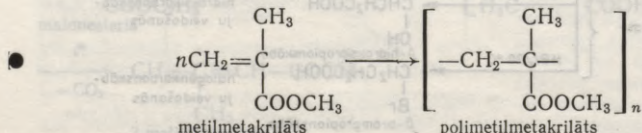
Metakrilskābe $\text{CH}_2=\text{C}-\text{COOH}$



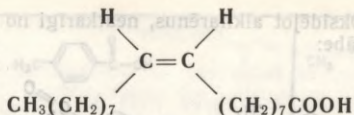
Bezkrāsas šķidrums, šķīst ūdenī un organiskajos šķīdinātājos. Metakrilskābe un tās esteri (metilmetakrilāts) ir svarīgas izejvielas polimērmateriālu rūpniecībā. Metakrilskābi un tās esterus iegūst šādi:



Polimerizējot metilmetakrilātu, iegūst augstas kvalitātes organisko stiklu. Metilmetakrilāta polimērs ir izturīgāks materiāls nekā poliakrilāts.

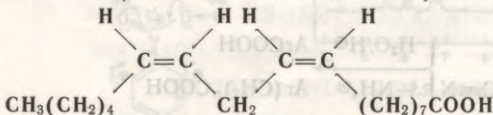


Oleīnskābe (*cis*-9-oktadecēnskābe)



Bezkrāsas eļļains šķidrums. Izplatīta dabā glicerīna esteru veidā un ietilpst daudz tauku sastāvā (olīvēļļā pat līdz 85%). Oleīnskābi iegūst, pārziņepojot taukus. Tehnisko oleīnskābi lieto kokvilnas audumu apdrukāšanā, ziepju rūpniecībā un par plastifikatoru plastmasu ražošanā.

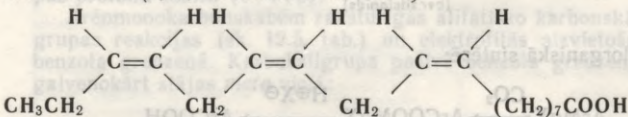
Linolēnskābe (*cis,cis*-9,12-oktadekadiēnskābe)



Bezkrāsas eļļains šķidrums. Glicerīna esteru veidā plaši izplatīta dabā. Kaņepju, sojas, magoņu un saulespuķu eļļā satur pat līdz 60–70% linolēnskābes. Dzīvnieku organisms linolēnskābi nespēj sintezēt, un tā jāuzņem ar barību. Tā ir dzīvnieku organismam neaizstājamā taukskābe.

Tehnikā linolēnskābi saturošas eļļas izmanto pernicas, laku, krāsu un emalju ražošanai.

Linolēnskābe (9,12,15-oktadekatriēnskābe)



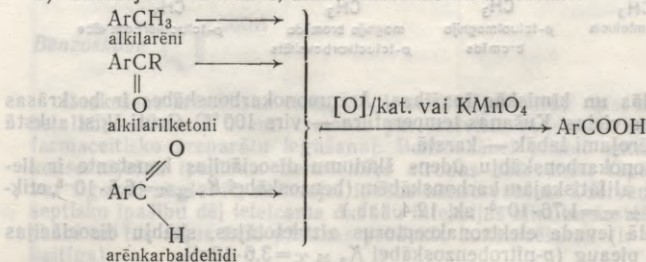
Bezkrāsas eļļains šķidrums. Linolēnskābe esteru veidā sastopama taukos un eļļās (piemēram, linēļļā tā ir līdz 50%). Linolēnskābe dzīvnieku organismā ir neaizstājamā taukskābe.

Linolēnskābi saturošas eļļas izmanto pernicas, laku un krāsu ražošanai.

12.1.3. ARENMONOKARBONSKĀBES

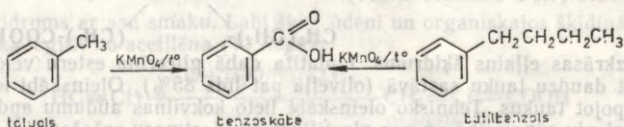
Iegūšanas metodes

1) Oksidējot alkilarēnus, alkilarilketonus un aldehīdus:

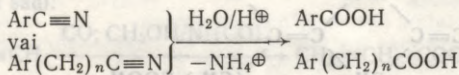


12.

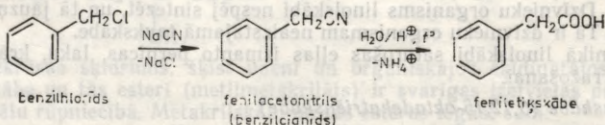
Oksidējot alkilarēnus, neatkarīgi no sānvirknes garuma veidojas benzoskābe:



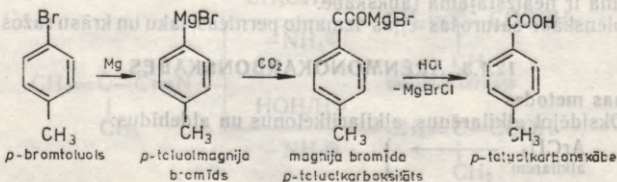
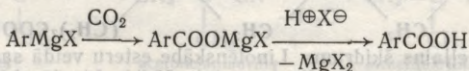
2) Nitrilu hidrolīzē:



Nitrilus savukārt iegūst no halogēnarēniem:



3) Metālorganiskā sintēzē:

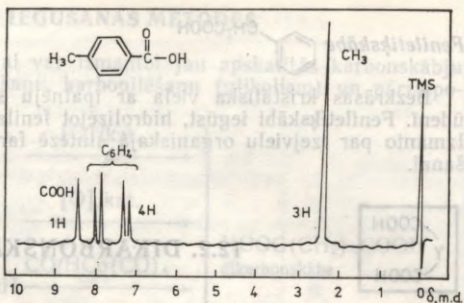
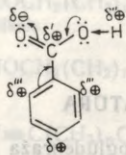


Fizikālās un ķīmiskās īpašības. Arēnmonokarbonskābes ir bezkrāsas kristāliskas vielas. Kušanas temperatūra — virs 100 °C. Grūti šķīst aukstā ūdenī, ievērojami labāk — karstā.

Arēnmonokarbonskābju ūdens šķīdumu disociācijas konstante ir lielāka nekā alifātiskajām karbonskābēm (benzoskābei $K_{a\ 25\ ^\circ\text{C}} = 6,5 \cdot 10^{-5}$, etiķskābei $K_{a\ 25\ ^\circ\text{C}} = 1,76 \cdot 10^{-5}$; sk. 12.4. tab.).

Ja ciklā ievada elektronakceptorus aizvietotājus, skābju disociācijas konstante pieaug (*p*-nitrobenzoskābei $K_{a\ 25\ ^\circ\text{C}} = 3,6 \cdot 10^{-4}$).

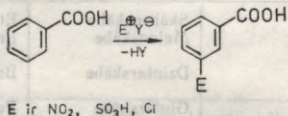
Ja karboksilgrupa saistīta ar cikla oglekļa atomu, tā ieslēdzas arēnu konjugētajā sistēmā. Karboksilgrupa darbojas kā elektronakceptora grupa, samazinot elektronu blīvumu īpaši *orto* un *para* vietās.



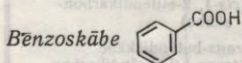
12.5. att. *p*-toluīlskābes PMR spektrs.

12.5. attēlā parādīts *p*-toluīlskābes protonu magnētiskās rezonanses spektrs. Salīdzinot ar standartsavienojumu — tetrametilsilānu (TMS), savienojumam ir ķīmiskās nobīdes signāli, kas raksturo COOH grupas protonu ($\delta=8,5$), benzola gredzena protonus ($\delta=7,4-8,2$) un CH_3 grupas protonus ($\delta=2,4$). PMR signāli un to intensitāte nosaka katras grupas protonu skaitu (1 : 4 : 3).

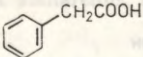
Arēnmonokarbonskābēm raksturīgas alifātisko karbonskābju karboksilgrupas reakcijas (sk. 12.5. tab.) un elektrofilās aizvietošanas reakcijas benzola gredzenā. Karboksilgrupa pasivē benzola gredzenu. Aizvietotāji galvenokārt stājas *meta* vietā:



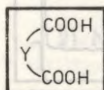
Svarīgākie pārstāvji



Bezkrāsas kristāliska viela, viegli sublimējas. Grūti šķīst aukstā ūdenī, bet labi — karstā ūdenī. Izmanto par izejvielu krāsvielu, smaržvielu un farmaceutisko preparātu iegūšanai. Benzoskābei piemīt antiseptiskas un konservējošas īpašības. Benzoskābe atrodas dzērvenēs, tāpēc dzērvenes var ilgstoši uzglabāt, nelietojot īpašus konservantus. Dzērveņu sula antiseptisko īpašību dēļ ieteicama dažādu infekcijas slimību ārstēšanā. Benzoskābi un tās sāļus lieto pārtikas produktu konservēšanai (ir veselībai nekaitīga).

Feniletiķskābe 

Bezkrāsas kristāliska viela ar īpatnēju smaku. Labi šķīst verdošā ūdenī. Feniletiķskābi iegūst, hidrolizējot fenilacetoniitrilu (benzilcianīdu). Izmanto par izejvielu organiskajā sintēzē farmaceitisko preparātu iegūšanai.

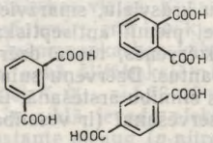


12.2. DIKARBONSKĀBES

12.2.1. DIKARBONSKĀBJU NOMENKLATŪRA

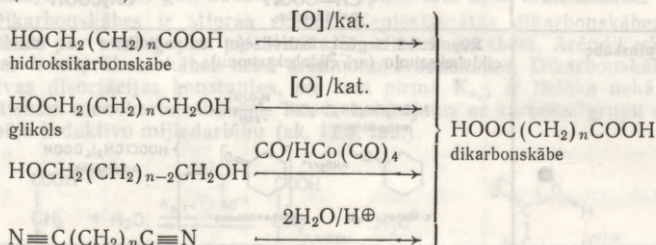
Piesātinātās dikarbonskābes nosaukumu veido no ogļūdeņraža nosaukuma, pievienojot vārdu «diskābe». Nepiesātināto dikarbonskābju nosaukumos norāda arī dubultsaites atrašanās vietu. Nepiesātinātajām dikarbonskābēm raksturīga telpiskā (ģeometriskā) izomērija. Arēndikarbonskābju izomēriju nosaka karbonilgrupu atrašanās vieta ciklā (*orto*, *meta* un *para* izomēri; 1,2, 1,3 un 1,4 dikarbonskābes). Nereti lieto dikarbonskābju triviālos nosaukumus.

12.6. tabula
Dikarbonskābju nomenklatūra

Struktūrformula	Triviālais nosaukums	Sistemātiskā nomenklatūra
HOOC—COOH HOOCCH ₂ COOH	Skābeņskābe Malonskābe	Etāndiskābe Propāndiskābe (metāndikarbonskābe)
HOOCCH ₂ CH ₂ COOH	Dzintarskābe	Butāndiskābe (1,2-etāndikarbonskābe)
HOOC(CH ₂) ₃ COOH	Glutārskābe	Pentāndiskābe (1,3-propāndikarbonskābe)
HOOC(CH ₂) ₄ COOH	Adipīnskābe	Heksāndiskābe
CH—COOH CH—COOH <i>Z</i> -izomērs	Maleīnskābe	<i>cis</i> -butēndiskābe (<i>cis</i> -1, 2-etilēndikarbonskābe)
HOOC—CH CH—COOH <i>E</i> -izomērs	Fumārskābe	<i>trans</i> -butēndiskābe (<i>trans</i> -1,2-etilēndikarbonskābe)
	Ftālskābe Izofālskābe Terefālskābe	1,2-benzoldikarbonskābe 1,3-benzoldikarbonskābe 1,4-benzoldikarbonskābe

12.2. IEGŪŠANAS METODES

Dikarbonskābju iegūšanai var izmantot jau apskatītās karbonskābju sintēzes metodes — oksidēšanu, karbonilēšanu (glikoliem) un pārziepošanu (dinitriļiem):



Pastāv arī specifiskas dikarbonskābju iegūšanas metodes.

12.7. tabula

Specifiskas dikarbonskābju iegūšanas metodes

<p>Skābeņskābe</p> <p>Skābeņskābes sāls — oksalāts</p>	<p>Skābeņskābi iegūst, karsējot nātrija formiātu. Iegūtais nātrija oksalāts skābā vidē veido skābeņskābi:</p> $ \begin{array}{ccc} 2\text{HCOO}^\ominus\text{Na}^\oplus & \xrightarrow[\text{-H}_2]{\text{NaOH}/>300^\circ\text{C}} & \begin{array}{c} \text{COO}^\ominus\text{Na}^\oplus \\ \\ \text{COO}^\ominus\text{Na}^\oplus \end{array} \\ \text{nātrija} & & \text{nātrija} \\ \text{formiāts} & & \text{oksalāts} \\ & & \downarrow + \text{H}_2\text{SO}_4 \\ & & \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{COOH} \end{array} \\ & & \text{skābeņskābe} \end{array} $
<p>Malonskābe</p>	<p>Malonskābi iegūst no hloretilskābes un nātrija vai kālija cianīda:</p> $ \begin{array}{ccc} \text{ClCH}_2\text{COO}^\ominus\text{Na}^\oplus & \xrightarrow[\text{-KCl}]{\text{KCN}} & \begin{array}{c} \text{COO}^\ominus\text{Na}^\oplus \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CN} \end{array} & \xrightarrow[\text{-NH}_4^\oplus]{\text{H}_2\text{O}/\text{H}^\oplus} & \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{COOH} \end{array} \\ \text{nātrija} & & \text{nātrija} & & \text{malonskābe} \\ \text{hloracetāts} & & \text{cianacetāts} & & \end{array} $
<p>Dzintarskābe</p>	<p>Iegūst, karbonilējot etilēnglikolu vai hidrogenējot maleīnskābi:</p> $ \begin{array}{ccc} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} & \xrightarrow{\text{CO}/\text{kat.}} & \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{array} \\ \text{etilēnglikols} & & \text{dzintarskābe} \end{array} $

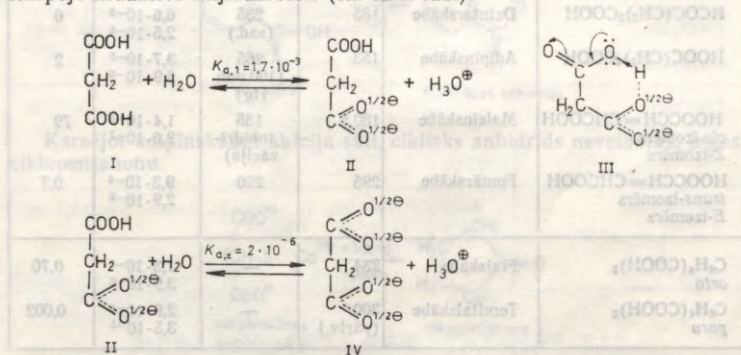
12.

	$\begin{array}{c} \text{CH}-\text{COOH} \\ \parallel \\ \text{CH}-\text{COOH} \end{array} \xrightarrow{\text{H}_2/\text{Pt} \text{ vai Ni}} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$ <p>maleīnskābe</p>
<p>Adipīnskābe</p>	<p>Rūpniecībā iegūst, hidrolizējot adipodinitrilu vai oksidējot cikloheksanolu (arī cikloheksanonu):</p> $\text{NCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} \xrightarrow[\text{-2NH}_3]{\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+} \text{HOOC(CH}_2)_4\text{COOH}$ <p>adipodinitrils</p> <p> </p> <p>cikloheksanols cikloheksanons</p> <p>HOOC(CH₂)₄COOH adipīnskābe</p>
<p>Maleīnskābe, maleīnskābes anhidrīds</p>	<p>Maleīnskābi rūpniecībā iegūst, oksidējot benzolu.</p> $\text{C}_6\text{H}_6 \xrightarrow{[\text{O}]/\text{V}_2\text{O}_5, \approx 450^\circ\text{C}} \text{1,4-benzohinons} \xrightarrow{[\text{O}]/\text{V}_2\text{O}_5, \approx 450^\circ\text{C}} \begin{array}{c} \text{HC} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{HC} \end{array} \xrightarrow{+\text{H}_2\text{O}} \begin{array}{c} \text{CH}-\text{COOH} \\ \parallel \\ \text{CH}-\text{COOH} \end{array}$ <p>1,4-benzohinons</p> <p>maleīnskābe</p>
<p>Ftāliskābe, ftāliskābes anhidrīds</p>	<p>Ftāliskābi iegūst, katalitiski oksidējot naftalīnu vai <i>o</i>-ksilolu.</p> $\text{Naftalīns} \xrightarrow{[\text{O}]/\text{V}_2\text{O}_5, \text{-2CO}_2, \text{-H}_2\text{O}} \text{ftāliskābes anhidrīds} \xrightarrow{+\text{H}_2\text{O}, 200^\circ\text{C}} \text{ftāliskābe}$ $\text{ftāliskābes anhidrīds} \xrightarrow{[\text{O}]/\text{V}_2\text{O}_5, \approx 400^\circ\text{C}} \text{o-ksilols}$ <p>naftalīns ftāliskābes anhidrīds ftāliskābe</p> <p><i>o</i>-ksilols</p> <p>Ftāliskābe $\geq 200^\circ\text{C}$ temperatūrā anhidrīdizējas. Tāpēc, naftalīnu oksidējot tvaika fāzē ($T^\circ \approx 450^\circ\text{C}$), rodas ftāliskābes anhidrīds.</p>
<p>Tereftāliskābe</p>	<p>Iegūst, katalitiski oksidējot <i>p</i>-ksilolu vai pārgrupējot ftāliskābes sāļus:</p> $\text{p-ksilols} \xrightarrow{[\text{O}]/\text{Co}, >100^\circ\text{C}} \text{tereftāliskābe} \xrightarrow{\text{H}^+} \text{K}^+ \text{C}_6\text{H}_4(\text{COO}^-)_2 \xrightarrow{400^\circ\text{C}, \text{kat.}} \text{K}^+ \text{C}_6\text{H}_4(\text{COO}^-)_2$ <p><i>p</i>-ksilols tereftāliskābe</p>

12.2.3. FIZIKĀLĀS UN ĶĪMISKĀS ĪPAŠĪBAS

Dikarbonskābes ir bezkrāsainas kristāliskas vielas. Piesātinātās alifātiskās dikarbonskābes labi šķīst ūdenī, bet aromātiskās — vāji. No piesātinātajām skābēm gan ūdenī, gan arī spirtā labi šķīst maleīnskābe.

Dikarbonskābes ir stipras skābes. Nepiesātinātās dikarbonskābes ir stiprākas par analogajām piesātinātajām dikarbonskābēm. Arēndikarbonskābes ir stiprākas skābes nekā arēnmonokarbonskābes. Dikarbonskābēm ir divas disociācijas konstantes, pie tam pirmā $K_{a,1}$ ir lielāka nekā $K_{a,2}$ alifātiskām monokarbonskābēm. Tas izskaidrojams ar karboksilgrupu savstarpējo induktīvo mijiedarbību (sk. 12.8. tab.).

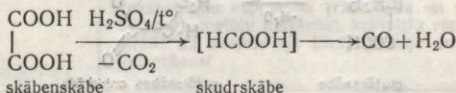


Protona atšķelšana no otrās karboksilgrupas (monoanjona II) ir apgrūtināta, jo var veidoties iekšmolekulāra ūdeņraža saite (III, malonskābes monoanjons). Tas arī izskaidro samazinātu monoanjona (II) aciditāti ($K_{a,1} > K_{a,2}$).

Dikarbonskābēm raksturīgas visas karboksilgrupas reakcijas: tās veido sāļus, anhidrīdus, halogēnanhidrīdus, esterus, amīdus un citus savienojumus.

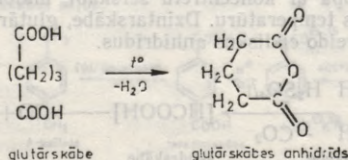
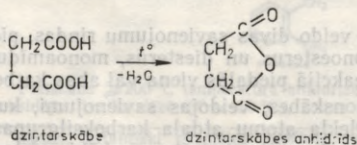
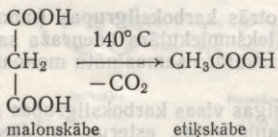
Dikarbonskābes veido divas savienojumu rindas, piemēram, skābos un neitrālos sāļus, monoesterus un diesterus, monoamīdus un diamīdus atkarībā no tā, vai reakcijā piedalās viena vai abas karboksilgrupas.

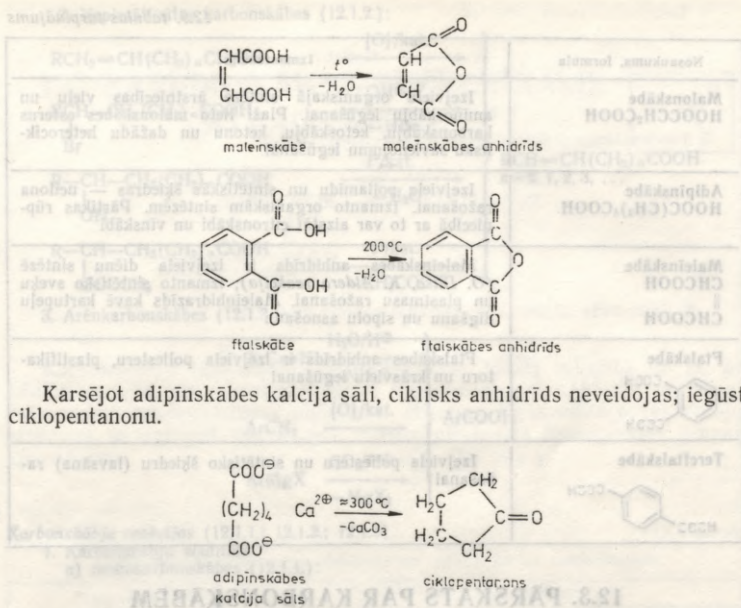
Karsējot dikarbonskābes, veidojas savienojumi, kuru struktūra atkarīga no tā, cik oglekļa atomu atdala karboksilgrupas. Skābeņskābi sadala, karsējot to kopā ar koncentrētu sērskābi, malonskābi —, karsējot augstāk par kušanas temperatūru. Dzintarskābe, glutārskābe, maleīnskābe un itālskābe viegli veido cikliskus anhidrīdus.



Dikarbonskābju fizikālās konstantes

Formula	Nosaukums	Kuš. temp., °C	Virš. temp., °C	K_a H ₂ O, 25°C	Skidība, g/100 g H ₂ O, 25°C
HOOC ^o COOH	Skābeņskābe	189,5	—	$5,5 \cdot 10^{-2}$ $6,4 \cdot 10^{-5}$	9
HOOCCH ₂ COOH	Malonskābe	135,6	—	$1,7 \cdot 10^{-3}$ $2 \cdot 10^{-6}$	74
HCOC(CH ₂) ₂ COOH	Dzintarskābe	185	235 (sad.)	$6,6 \cdot 10^{-5}$ $2,5 \cdot 10^{-6}$	6
HOOC(CH ₂) ₄ COOH	Adipīnskābe	153	265 (100 mm Hg)	$3,7 \cdot 10^{-5}$ $3,9 \cdot 10^{-6}$	2
HOOCCH=CHCOOH <i>cis</i> -izomērs <i>Z</i> -izomērs	Maleīnskābe	130,5	135 (anhidri- zācija)	$1,4 \cdot 10^{-2}$ $2,6 \cdot 10^{-7}$	79
HOOCCH=CHCOOH <i>trans</i> -izomērs <i>E</i> -izomērs	Fumārskābe	295	290	$9,3 \cdot 10^{-4}$ $2,9 \cdot 10^{-5}$	0,7
C ₆ H ₄ (COOH) ₂ <i>orto</i>	Ftālskābe	234	—	$1,3 \cdot 10^{-3}$ $3,9 \cdot 10^{-6}$	0,70
C ₆ H ₄ (COOH) ₂ <i>para</i>	Tereftālskābe	300 (pārtv.)	—	$2,9 \cdot 10^{-4}$ $3,5 \cdot 10^{-5}$	0,002





12.2.4. SVARĪGĀKIE PĀRSTĀVJI

Dikarbonskābes plaši izmanto organiskajā sintēzē (krāsvielas, ārstniecības vielas), sintētisko šķiedru, sveķu un plastmasu ražošanai.


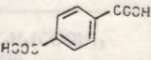
Skābeņskābe kalcija sāļu veidā ļoti plaši izplatīta augu valstī, malonskābe un adipīnskābe — biešu sulā. Maleīnskābe dabā neatrodas, bet tās *trans* izomērs — fumārskābe sastopama ķērpjos, sēnēs un muskuļu audos.

12.9. tabula

Dikarbonskābju svarīgākie pārstāvji

Nosaukums, formula	Izmantošana
Skābeņskābe $ \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{COOH} \end{array} $	Skābeņskābi lieto par kodinātāju audumu krāsošanai, kokapstrādes rūpniecībā (riekstkoka un sarkankoka balināšanai), metālu pulēšanai, krāsvielu rūpniecībā, ādu apstrādei un analītiskajā ķīmijā kalcija un torija jonu nogulsnešanai.

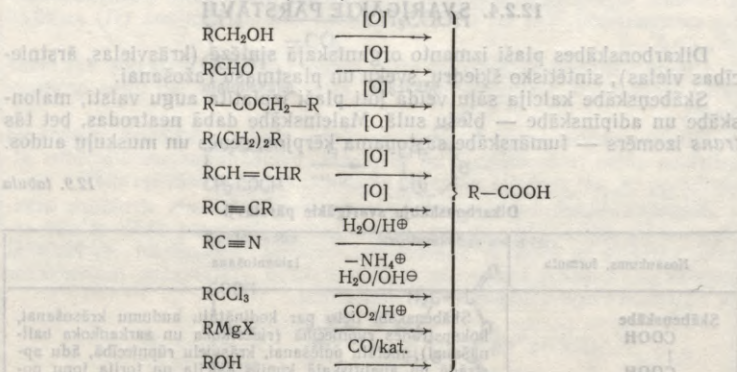


Nosaukums, formula	Izmantošana
Malonskābe HOOCCH₂COOH	Izejviela organiskajā sintēzē ārstniecības vielu un aminoskābju iegūšanai. Plaši lieto malonskābes esterus karbonskābju, ketoskābju, ketonu un dažādu heterociklisku savienojumu iegūšanai
Adipīnskābe HOOC(CH₂)₄COOH	Izejviela poliamīdu un sintētiskās šķiedras — neilona ražošanai. Izmanto organiskām sintēzēm. Pārtikas rūpniecībā ar to var aizstāt citronskābi un vīnskābi
Maleīnskābe CHCOOH CHCOOH	Maleīnskābes anhidrīds ir izejviela diēnu sintēzē (<i>O. Dilsa, K. Aldera reakcija</i>); izmanto sintētisko sveķu un plastmasu ražošanai. Maleīnhidrazīds kavē kartupeļu dīgšanu un sīpolu asnošanu
Ftalskābe 	Ftalskābes anhidrīds ir izejviela poliesteru, plastifikatoru un krāsvielu iegūšanai
Tereftalskābe 	Izejviela poliesteru un sintētisko šķiedru (lavsāna) ražošanai

12.3. PĀRSKATS PAR KARBONSKĀBĒM

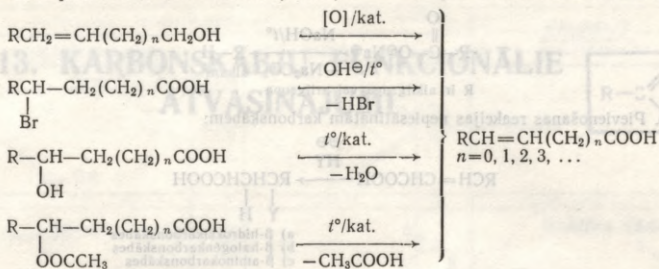
Iegūšanas metodes

1. Piesātinātās karbonskābes (12.1.1.):

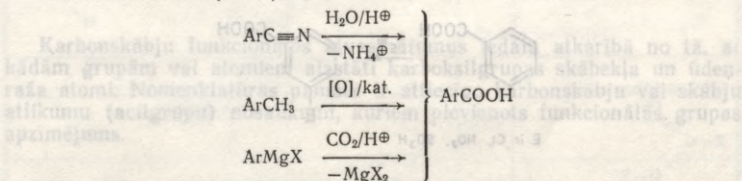


Dikarbonskābes HOOC(CH₂)_nCOOH iegūst, oksidējot un karbonilējot glikolus vai pārziņepojot dinitrilus (12.2.2.).

2. Nepiesātinātās karbonskābes (12.1.2.):



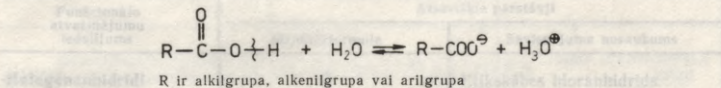
3. Arēnkarbonskābes (12.1.3.):



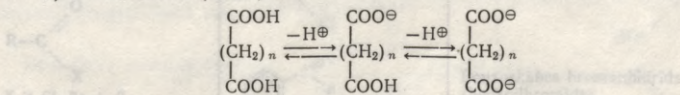
Karbonskābju reakcijas (12.1.1.; 12.1.2.; 12.1.3)

1. Karbonskābju aciditāte

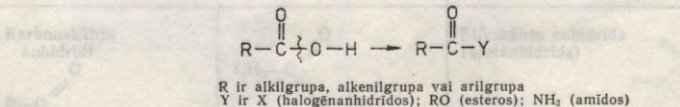
a) monokarbonskābes (12.1.1.):



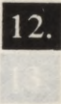
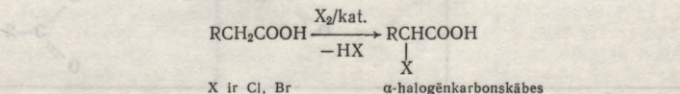
b) dikarbonskābes (12.2.3.):



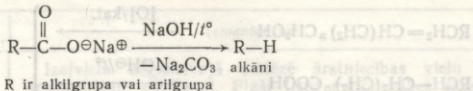
2. Nukleofilās aizvietošanas reakcijas:



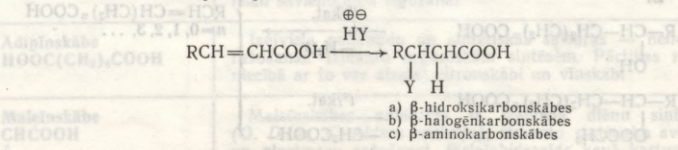
3. Reakcijas pie α oglekļa atoma:



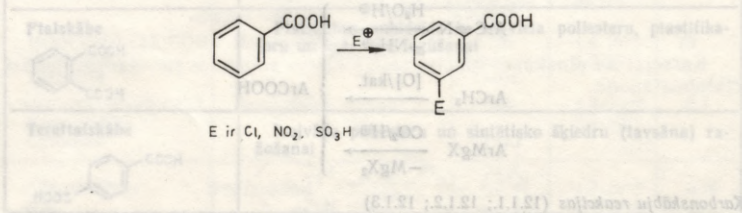
4. Dekarboksilēšanas reakcijas:



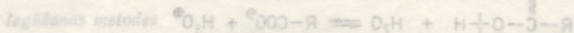
5. Pievienošanas reakcijas nepiesātinātām karbonskābēm:



6. Elektrofīlās aizvietošanas reakcijas benzola gredzenā:

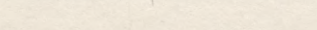
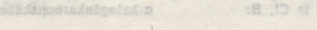
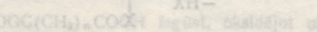
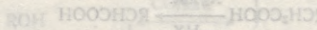
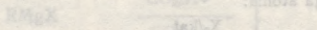
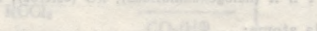
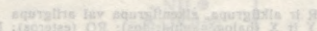
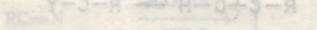
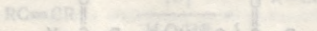
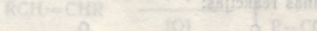
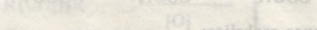
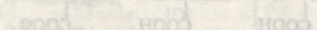
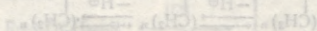
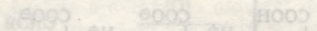


12.3. PĀRSKATS PAR KARBONSĀBĒM

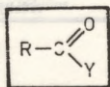


1. Piesātinātām karbonskābēm:

a) karbonskābes



13. KARBONSKĀBJU FUNKCIONĀLIE ATVASINĀJUMI



Karbonskābju funkcionālos atvasinājumus iedala atkarībā no tā, ar kādām grupām vai atomiem aizstāti karboksilgrupas skābekļa un ūdeņraža atomi. Nomenklatūras pamatā ir attiecīgo karbonskābju vai skābju atlikumu (acilgrupu) nosaukumi, kuriem pievienots funkcionālās grupas apzīmējums.

13.1. tabula

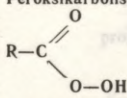
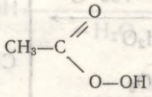
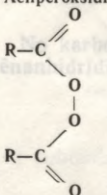
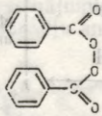
Karbonskābju funkcionālo atvasinājumu iedalījums un nomenklatūra

Funkcionālo atvasinājumu iedalījums	Atsevišķie pārstāvji	
	Struktūrformula	Savienojuma nosaukums
Halogēnanhidriidi (karbonskābju halogēnīdi) X ir Cl, Br, I, F	 	Etiķskābes hloranhidriids (acetilhlorīds) Benzoskābes bromanhidriids (benzoilbromīds)
Karbonskābju anhidriidi 	 	Etiķskābes anhidriids (acetanhidriids)

13.

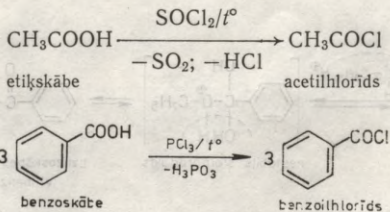


Funkcionālo atvasinājumu iedalījums	Atsevišķie pārstāvji	
	Strukturformula	Savienojuma nosaukums
		Ftalskābes anhidrīds
Cikliskie anhidrīdi 		Maleīnskābes anhidrīds
Karbonskābju esteri 	 	Etiķskābes etilesteris (etilacetāts) Malonesteris (triviālais nosaukums) jeb malonskābes dietil-esteris (dietilmalonāts)
Karbonskābju amīdi, imīdi 	 	Skudrskābes dimetilamīds (N,N-dimetilformamīds, DMFA) Etiķskābes amīds (acetamīds) Etiķskābes dimetilamīds (N,N-dimetilacetamīds) Ftalskābes imīds (ftalimīds)

Funkcionālo atvasinājumu iedalījums	Atsevišķi pārstāvji	
	Struktūrformula	Savienojuma nosaukums
Peroksikarbonskābes 		Peroksietilskābe
Acilperoksīdi 		Benzoilperoksīds
Nitrili (cianīdi) $R-C\equiv N$	$CH_2=CH-C\equiv N$ $N=C(CH_2)_4C\equiv N$	Akrilnitrils Adipodinitrils

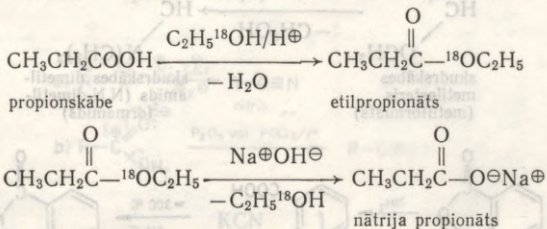
13.1. IEGŪŠANAS METODES

Halogēnanhidrīdus iegūst, iedarbojoties uz karbonskābēm ar sēra vai fosfora halogēnīdiem (sk. 12.5. tab.).

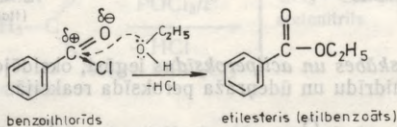


Karbonskābju anhidrīdus iegūst, termiski vai ar ķīmiskiem reaģentiem (P_2O_5) atšķeļot ūdeni no karbonskābēm. Anhidrīdus iegūst arī halogēnanhidrīdu reakcijās ar karbonskābju sāļiem. Termiski visvieglāk veidojas dikarbonskābju cikliskie anhidrīdi (sk. 12.2.3.). Rūpniecībā karbonskābju

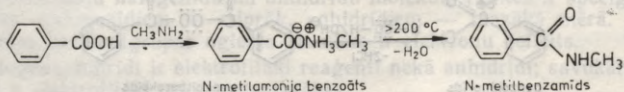
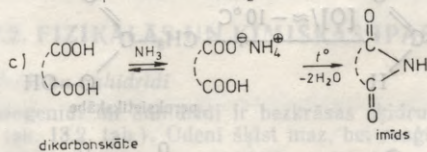
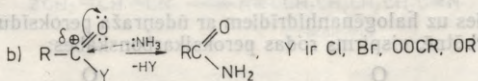
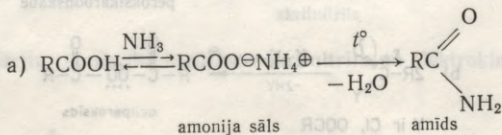
dalītā ūdens molekula satur skābekli no karbonskābes molekulas, nevis no spirta molekulas.



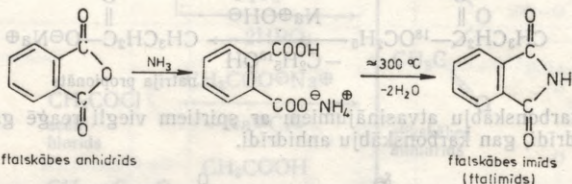
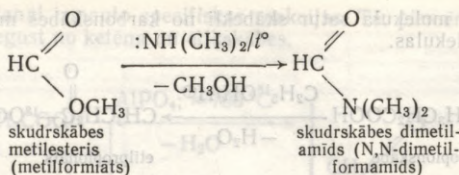
No karbonskābju atvasinājumiem ar spirtiem viegli reaģē gan halogēnanhidrīdi, gan karbonskābju anhidrīdi.



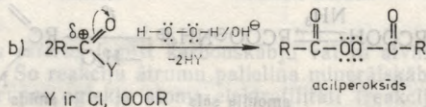
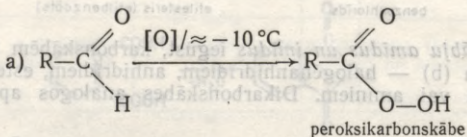
Karbonskābju amīdus iegūst, karbonskābēm (a) vai to atvasinājumiem (b) — halogēnanhidrīdiem, anhidrīdiem, esteriem reaģējot ar amonjaku vai amīniem. Dikarbonskābes analogos apstākļos veido imīdus (c).



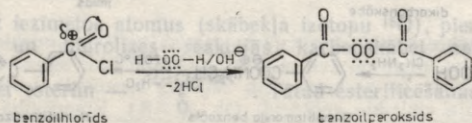
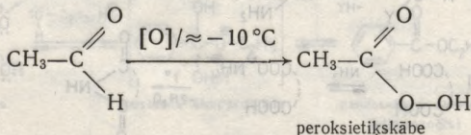
13.



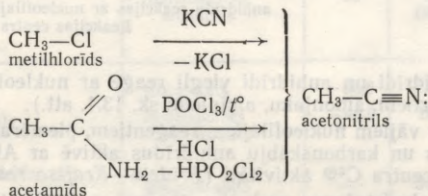
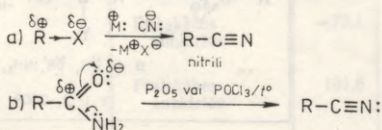
Peroksikarbonskābes un acilperoksīdus iegūst, oksidējot aldehīdus (a), kā arī halogēnanhidrīdu un ūdeņraža peroksīda reakcijās (b):



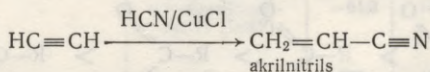
Iedarbojoties uz halogēnanhidrīdiem ar ūdeņraža peroksīdu bāzisku katalizatoru klātbūtnē, vispirms rodas peroksikarbonskābes:



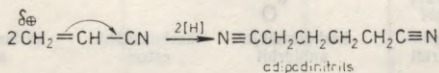
Nitrilus (cianidus) iegūst halogēnoglūdeņražu reakcijās ar kālija vai nātrija cianīdu ūdens—spirta vidē (a) vai arī no skābju amīdiem atšķeļot ūdeni (b):



Pazīstamas arī specifiskas nitrilu iegūšanas metodes. Piemēram, alkilnitrilu rūpniecībā ražo no acetilēna un cianūdeņražskābes.



Adipodinitrilu rūpniecībā iegūst no akrilnitrila, to elektroķīmiski hidrodimerizējot.



13.

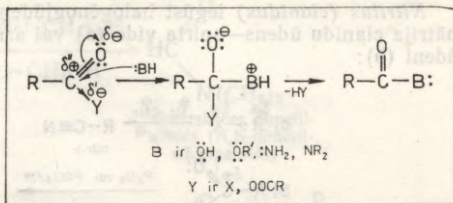
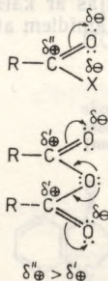
13.2. FIZIKĀLĀS UN ĶĪMISKĀS ĪPAŠĪBAS

Halogēnanhidrīdi un anhidrīdi

Skābju halogenīdi un anhidrīdi ir bezkrāsas šķidrums vai arī kristāliskas vielas (sk. 13.2. tab.). Ūdenī šķīst maz, bet reaģē ar to.

Karbonskābju halogenīdu un anhidrīdu molekulās saites ir spēcīgi polarizētas: halogenīdiem — stiprāk, anhidrīdiem — mazākā mērā. Abos gadījumos karbonilgrupas oglekļa atomiem ir elektronu deficīts.

Halogēnanhidrīdi ir elektrofilāki reaģenti nekā anhidrīdi; savukārt anhidrīdi ir elektrofilāki nekā karbonskābes.

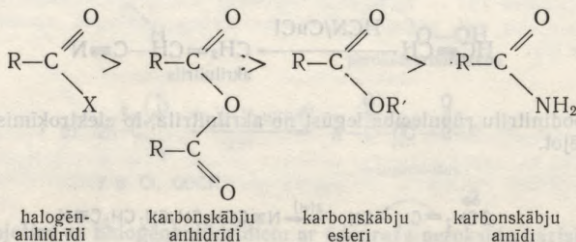


13.1. att. Halogēnanhidrīdu un karbonskābju anhidrīdu reakcijas ar nukleofilajiem reaģentiem. Reakcijas centrs $C^{\delta+}$.

Halogēnanhidrīdi un anhidrīdi viegli reaģē ar nukleofilajiem reaģentiem (ūdeni, spirtiem, amonjaku, amīniem; sk. 13.1. att.).

Reakcijās ar vājiem nukleofilajiem reaģentiem, piemēram, arēniem, halogēnanhidrīdus un karbonskābju anhidrīdus aktivē ar $AlCl_3$, lai palielinātu reakcijas centra $C^{\delta+}$ aktivitāti (*Fridela—Kraftsa reakcija*).

Nukleofilās aizvietošanas reakcijas ātrums pie karbonilgrupas oglekļa atoma karbonskābju funkcionālajiem atvasinājumiem samazinās šādā secībā:



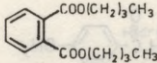
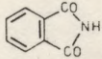

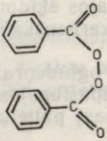


Halogēnanhidrīdus un karbonskābju anhidrīdus izmanto par reaģentiem acilgrupas ievadīšanai.

13.2. tabula

Karbonskābju funkcionālo atvasinājumu fizikālās konstantes

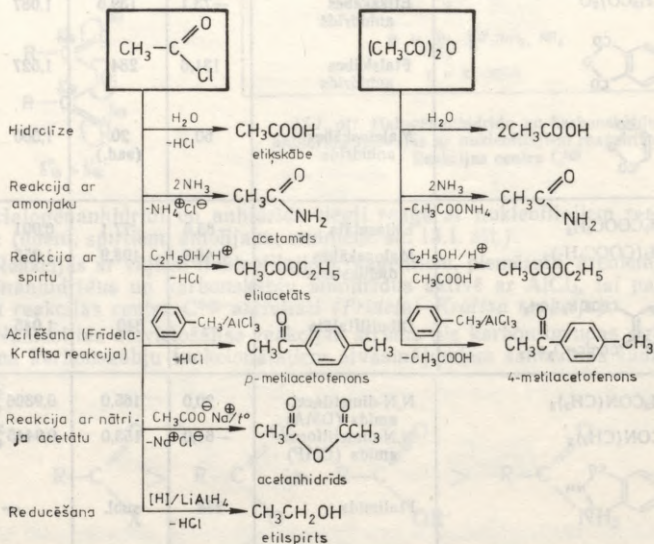
Formula	Nosaukums	Kuš. temp., °C	Virš. temp., °C	Blīvums, d_4^{20}
CH_3COCl	Acetilhlorīds	-112	51,8	1,105
C_6H_5COCl	Benzoilhlorīds	-0,6	197,2	1,212

Formula	Nosaukums	Kuš. temp., °C	Virš. temp., °C	Blīvums, d_4^{20}
$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$	Etiķskābes anhidrīds	-73,1	139,6	1,087
	Ftalskābes anhidrīds	131,6	284	1,527
	Maleīnskābes anhidrīds	60	20 (sad.)	1,500
$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	Etilacetāts	-83,6	77,1	0,901
$\text{CH}_2(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$	Malonskābes dietilesteris	-48,9	198,9	1,055
	Dibutilftalāts	—	340	1,045
$\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$	N,N-dimetilacetamīds (DMA)	20,0	165,0	0,9366 ²⁵ ₄
$\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$	N,N-dimetilformamīds (DMF)	-61,0	153,0	0,9445 ²⁵ ₄
	Ftalimīds	238	subl.	—
$\text{CH}_3\text{C}-\text{OOH}$ 	Peroksietiķskābe	0,1	25 (12 mm Hg)	1,226
	Benzoilperoksīds	100 (sad.)	—	—
$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{N}$	Acetonitrils	-44	81,6	0,783
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$	Akrilnitrils	-83,5	77,5	0,806
$\text{N}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{N}$	Adipodinitrils	0 ÷ -1	295	0,951 ¹⁹ ₁₉

Halogēnanhidrīdu un karbonskābju anhidrīdu reaģētspēju raksturo reakcijas ar acetilhlorīdu un acetanhidrīdu (sk. 13.1. shēmu).

13.1. shēma

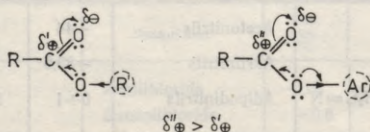
Acetilhlorīda un acetanhidrīda reakcijas



Karbonskābju esteri

Karbonskābju esteri ir bezkrāsas šķidrumi vai arī kristāliskas vielas ar patīkamu smaržu. Slikti šķīst ūdenī, labi — organiskajos šķīdinātājos. Esteru viršanas temperatūra ir zemāka nekā attiecīgo karbonskābju viršanas temperatūra (sk. 13.2. tab.).

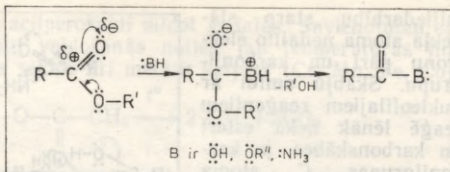
Karbonskābju esteri molekulas polarizāciju nosaka ogļūdeņraža atlikums (R' , Ar). Alkilgrupas (raksturīgas elektronodonoras īpašības) samazina, bet arilgrupas (raksturīgas elektronakceptoras īpašības) palielina pozitīvo lādiņu uz karbonilgrupas oglekļa atoma.



Elektrofilais reakcijas centrs esteros ir vājāks nekā skābju halogenīdos un anhidrīdos.

Karbonskābju esteriem raksturīgas reakcijas ar nukleofilajiem reaģentiem (sk. 13.2. att.).

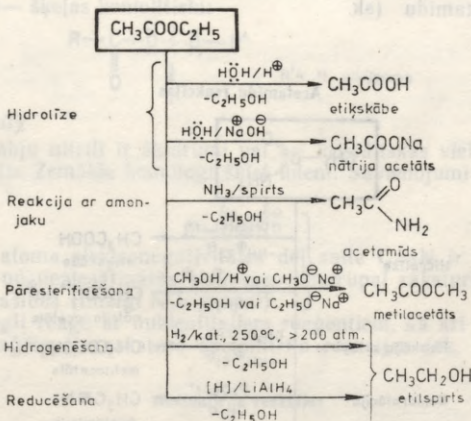
Karbonskābju esteri reaģētspēju raksturo reakcijas ar etilacetātu (sk. 13.2. shēmu).



13.2. att. Karbonskābju esteri reakcijas ar nukleofilajiem reaģentiem.

13.2. shēma

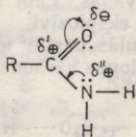
Etilacetāta reakcijas



13.

Karbonskābju amīdi

Skābju amīdi ir bezkrāsas kristāliskas vielas vai arī šķidrums. Šķīst ūdenī un organiskajos šķīdinātājos (sk. 13.2. tab.).

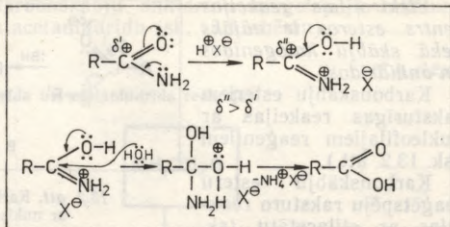


Karbonskābju amīdi salīdzinājumā ar pirmējiem alifātiskajiem amīniem ir vājas bāzes. Amīdu mazais bāziskums izskaidrojams ar spēcīgu

mijiedarbību starp slāpekļa atoma nedalīto elektronu pāri un karbonilgrupu. Skābju amīdi ar nukleofilajiem reaģentiem reaģē lēnāk nekā esteri un karbonskābes, jo karbonilgrupas C atoma elektrofilitāte ir maza.

Oglekļa atoma elektrofilitāti var palielināt, katalizējot reakcijas ar skābēm (sk. 13.3. att.).

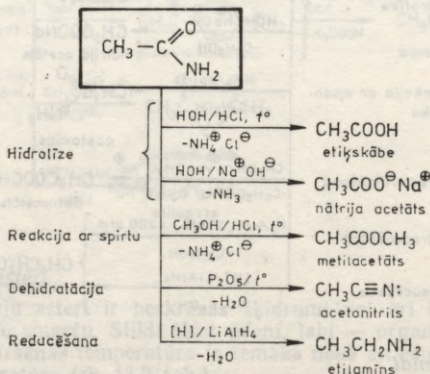
Karbonskābju amīdu reaģētspēju raksturo reakcijas ar acetamīdu (sk. 13.3. shēmu).



13.3. att. Karbonskābju amīdu protonēšana (aktivācija) un reakcijas ar nukleofilajiem reaģentiem.

13.3. shēma

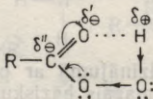
Acetamīdu reakcijas



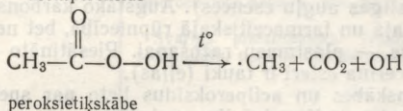
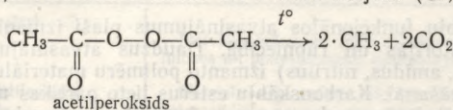
Peroksikarbonskābes un acilperoksīdi

Šķīdumi vai kristāliskas vielas. Labi šķīst organiskos šķīdinātājos (sk. 13.2. tab.). Savienojumi ir eksplozīvi.

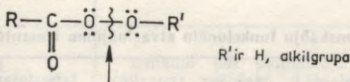
Peroksikarbonskābju molekulās pastāv iekšmolekulāra ūdeņraža saite. Šīs skābes ir vājākas nekā analogas karbonskābes.



Peroksikarbonskābes un acilperoksīdi sildot sadalās. Savienojumu sadalīšanās un brīvo radikāļu veidošanās notiek jau temperatūrās līdz 100°C. Radikāļu veidošanos sekmē arī metālu katjoni (Cr, Mn, Fe, Co):

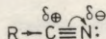


Peroksikarbonskābju un acilperoksīdu molekulām termiski sadaloties, saite $\text{—}\ddot{\text{O}}\text{—}\ddot{\text{O}}\text{—}$ šķēlas homolītiski:



Nitrili (cianīdi)

Karbonskābju nitrili ir šķidrums vai arī kristāliskas vielas ar ēteriem līdzīgu smaržu. Zemākie homologi šķīst ūdenī. Savienojumi ir indīgi (sk. 13.2. tab.).



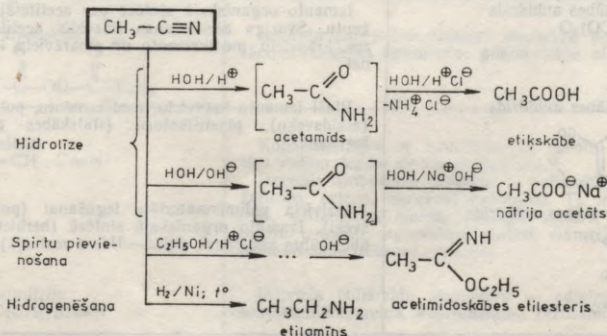
Slāpekļa atoma elektronegativitātes dēļ saite $\text{C}\equiv\text{N}$ ir stipri polāra. Aromātiskās un nepiesātinātās sistēmās ciāngrupai raksturīgas elektronakceptoras īpašības (līdzīgi NO_2 grupai).

Nitrili viegli reaģē ar nukleofilajiem reaģentiem, kā arī hydrogenējas. Nitrilu reaģētspēju raksturo acetnitrila reakcijas (sk. 13.4. shēmu).

Acetonitrila reakcijas

13.4. shēma

13.



13.3. SVARĪGĀKIE KARBONSKĀBJU FUNKCIONĀLIE ATVASINĀJUMI

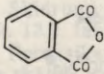

Karbonskābju funkcionālos atvasinājumus plaši izmanto organiskajā sintēzē laboratorijās un rūpniecībā. Daudzus atvasinājumus (karbonskābju esterus, amīdus, nitrilus) izmanto polimēru materiālu, sveķu, krāsu un laku šķīdināšanai. Karbonskābju esterus lieto pārtikas un parfimērijas rūpniecībā (mākslīgās augļu esences). Augstāko karbonskābju esterus izmanto kosmētiskajā un farmaceutiskajā rūpniecībā, bet nepiesātinātos karbonskābju esterus — plastmasu ražošanai. Piesātināto un nepiesātināto karbonskābju glicerīna esteri ir tauki (eļļas).

Peroksidkarbonskābes un acilperoksīdus lieto par specifiskiem oksidētājiem un iniciatoriem polimerizācijas reakcijās.

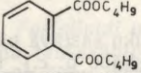
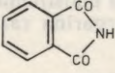

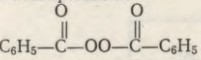
Nitrilus plaši izmanto sintētisko šķiedru ražošanai (sk. 13.3. tab.).

13.3. tabula

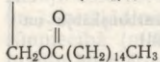
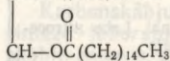
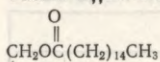
Karbonskābju funkcionālo atvasinājumu izmantošana

Nosaukums, formula	Izmantošana
<p>Halogēnanhidrīdi</p> <p>Acetilhlorīds</p> $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{C} \\ \diagdown \\ \text{Cl} \end{array}$ <p>Benzoilhlorīds</p> $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{C} \\ \diagdown \\ \text{Cl} \end{array}$	<p>Plaši izmanto rūpnieciskajā organiskajā sintēzē un laboratorijās acetilgrupas ievadīšanai</p> <p>Plaši izmanto organiskajā sintēzē benzoilgrupas ievadīšanai</p>
<p>Karbonskābju anhidrīdi</p> <p>Etiķskābes anhidrīds (CH₃CO)₂O</p> <p>Ftalskābes anhidrīds</p>  <p>Maleīnskābes anhidrīds</p> 	<p>Izmanto organiskajā sintēzē par acetilētāju reagentu. Svarīgs acetilēšanas līdzeklis acetilcelulozes, krāsvielu, medikamentu un smaržvielu iegūšanai</p> <p>Plaši izmanto krāsvielu, medikamentu, poliesteru (alkīdsveķu), plastifikatoru (ftalskābes esteri) iegūšanai</p> <p>Izejviela polimērmateriālu iegūšanai (poliester-sveķi). Izmanto organiskajā sintēzē (herbicīdu un ābolskābes ražošanai, <i>Dilsa—Aldera</i> reakcijā).</p>

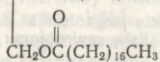
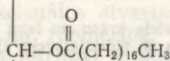
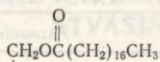


Nosaukums, formula	Izmantošana
Karbonskābju esteri Etilacetāts $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ Malonskābes dietilesteris $\text{CH}_2(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ Dibutilftalāts 	Izejviela krāsu un laku ražošanai. Labs nitrocelulozes un poliestersveķu šķīdinātājs Izejviela organiskajā sintēzē (karbonskābju un heterociklisko savienojumu iegūšanai) Svarīgs plastifikators. Izmanto nitrocelulozes, poliamilātu, polivinilhlorīda plastificēšanai
Tauki Eļļas Fosfolipīdi	sk. 362. lpp.
Karbonskābju amīdi N,N-dimetilformamīds $\text{H}-\text{CON}(\text{CH}_3)_2$ N,N-dimetilacetamīds $\text{CH}_3-\text{CON}(\text{CH}_3)_2$ Ftalimīds 	Izmanto par šķīdinātāju poliakrilonitrilšķiedras (nitrona) ražošanā. Labi šķīdina polimērus un krāsvielas. Izmanto ādas, papīra, koksnē un viskozes krāsu šķīdināšanai Izmanto polikondensācijas reakcijās par šķīdinātāju Izejviela amīnu, aminoskābju, antranilskābes un citu savienojumu iegūšanai
Peroksikarbonskābes, acilperoksīdi Peroksietilskābe CH_3-COOH  Benzoilperoksīds 	Izmanto organiskajā sintēzē par spēcīgu oksidētāju. Reāģents alkēnu un ketonu oksidēšanai (šo savienojumu identificēšanai) Izmanto par polimerizācijas iniciatoru polimerizācijas reakcijās (piemēram, polimerizējot alkēnus)
Nitrili Akrilnitrils $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$ Adipodinitrils $\text{N}=\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{C}\equiv\text{N}$	Kopolimerizējot ar butadiēnu-1,3, stiroļu un citām vielām, iegūst sintētisko kaučuku. Izejviela sintētiskās šķiedras — poliakrilsķiedras (nitrons, orlons, akrilāns) ražošanai. Tā ir gaismas, siltuma un ķīmiski izturīga šķiedra. Akrlitrilu izmanto organiskajā sintēzē cianetilēšanas un hidrodimerizēšanas reakcijās Izejviela poliamīdu monomēru — adipīnskābes, heksametilēndiamīna, kaprolaktāma ražošanai

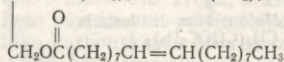
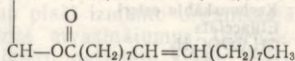
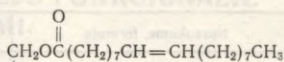
Tauki. Eļļas. Fosfolipīdi



glicerīna
tripalmitāts,
kuš. temp. 65 °C



glicerīna
tristearāts,
kuš. temp. 72 °C



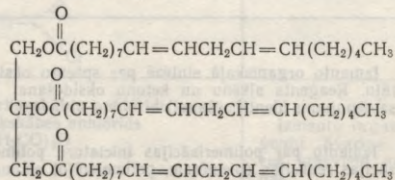
glicerīna
trioleāts,
kuš. temp. 4 °C

Tauki un eļļas ir glicerīna un taukskābju esteri. Ja tauku sastāvā pārsvarā ir piesātinātās taukskābes (palmitīnskābe, stearīnskābe u. c.), tie ir cieti, ja pārsvarā nepiesātinātās taukskābes (oleīnskābe u. c.), — šķīdumi (eļļas). Dabā sastopamie tauki ir veidoti no divām vai trim dažādām taukskābēm.

Tauki un eļļas ir vērtīgi pārtikas produkti. Tauki ir ne tikai enerģijas avots, bet tiem ir liela nozīme daudzos organisma dzīvības procesos (fosfolipīdi ietilpst šūnu sastāvā; tauki pārnēs taukos šķīstošos vitamīnus — A, D, E, K). Augu un dzīvnieku organismos sintezētie esteri ir svarīgākie dabā sastopamie lipīdi.

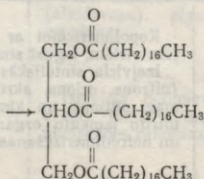
Tauki un eļļas ir izejviela ziepju, glicerīna, kosmētisko un farmaceutisko preparātu un krāsvielu ražošanai.

Taukus un eļļas hidrolizējo ar sārmiem, iegūst glicerīnu un karbonskābju sāļus — ziepes (pārzeipošanas reakcija) (sk. 12.1.1.). Eļļas hydrogenēot (laižot ūdenrādi caur sakarsētas eļļas un katalizatora maisījumu), iegūst cietus taukus. Eļļu hydrogenēšanu plaši izmanto margarīna ražošanai un ziepju rūpniecībā.



glicerīna triolinolāts
(glicerīna estera veidā ietilpst
kaņepju un sojas eļļā un lineļļā)

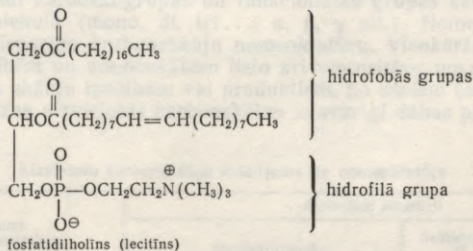
6H₂/Ni; ≈ 180 °C; ≈ 2 atm. →



glicerīna tristearāts
(kopā ar glicerīna tripalmi-
tātu atrodas cūku taukos)

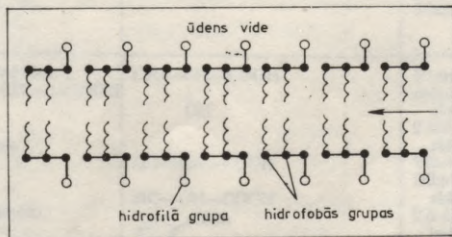
Laku un krāsu rūpniecībā lieto žūstošās eļļas (piemēram, lineļļu, kaņepju eļļu u. c.), kuras gaisa skābekļa iedarbībā spēj oksidēties un polimerizēties, veidojot cietu, nešķīstošu plēvi. Eļļu žūšana atkarīga no linol-skābes un linolēnskābes daudzuma eļļā. Ja pārsvarā ir oleīnskābe, eļļa ir nežūstoša. Eļļas žūšanu veicina *sikatīvi* — katalizatori (mangāna vai svina oksīdi). Ar sikatīvu termiski apstrādātu eļļu sauc par *pernicu*. Pernicu izmanto laku, krāsu un linoleja ražošanā, koka un metāla virsmu apstrādei pirms krāsošanas.

Fosfolipīdi ir bioloģiski svarīga dabas vielu grupa, kurā ietilpst glicerīna taukskābju un fosforskābes esteri. Fosfolipīdi veido augu un dzīvnieku šūnu membrānu struktūrelementus. Fosfolipīdu nepietiekamība organismā izraisa traucējumus tauku vielmaiņā. No fosfolipīdiem plaši izplatīti fosfatidilholīni (satur molekulā aminospirtu holīnu $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{N}^{\oplus}(\text{CH}_3)_3\text{OH}^{\ominus}$) un fosfatidiletanolamīni (satur etanolamīnu $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$).



Fosfolipīdi var saturēt vienādas vai divas dažādas taukskābes. Fosfolipīdus hidrolizējot, iegūst glicerīnu, karbonskābes, fosforskābi un attiecīgo aminospirtu.

13.

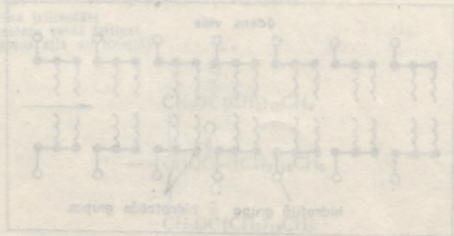


13.4. att. Fosfatidilholīna molekulu izveidotais šūnas bioloģiskās membrānas dubultslānis.

Fosfolipidos fosforskābes holina esteris veido molekulas hidrofilo grupu, bet ogļūdeņraža atlikumi — hidrofobās grupas. Tā, piemēram, lecīfīns saskarē ar ūdeni pret to orientē molekulas hidrofilo daļu, bet hidrofobās grupas paliek vērstas pret analogiem ogļūdeņražu atlikumiem. Izveidojas dubultslānis, kas ir pamatā šūnu membrānai (sk. 13.4. att.).

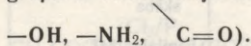
Caur bioloģisko membrānu brīvi pārvietojas ūdens molekulas, bet tiek aizturētas lielas polārās molekulas (piemēram, cukuri) un joni (Na^{\oplus} , Cl^{\ominus} vai H^{\oplus}). Šūnu membrāna tādējādi nodrošina šķidrumu koncentrācijas starpību šūnas dažādās daļās un šūnu aptverošā vidē.

Polārās molekulas un joni, lai pārvarētu membrānas bioloģisko pretestību, veido kompleksus savienojumus ar specifiskām olbaltumvielām (specifiska transporta sistēma).



14. AIZVIETOTĀS KARBONSKĀBES

Aizvietotās karbonskābes ir savienojumi, kuru molekulās karboksilgrupa ir kombinācijā ar citām funkcionālām grupām vai atomiem ($-X$,



Aizvietotās karbonskābes iedala atkarībā no funkcionālo grupu rakstura, skaita un karboksilgrupas un funkcionālās grupas savstarpējā novietojuma molekulā (mono, di, tri...; α , β , γ utt.). Nomenklatūrā pamatojas uz vispārīgo karbonskābju nomenklatūru. Vienkāršākajām hidroksikarbonskābēm un aminoskābēm lieto arī vēsturiskos nosaukumus, kas atvasināti pēc skābju īpašībām vai produktiem, no kuriem tās pirmo reizi iegūtas. Daudzas aizvietotās karbonskābes ir svarīgi dabas produkti.

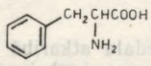
Aizvietoto karbonskābju iedalījums un nomenklatūra

14.1. tabula

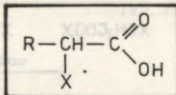
Iedalījums Struktūras īpatnības	Atsevišķie pārstāvji	
	Struktūrformula	Savienojuma nosaukums (* – triviālais nosaukums)
Halogēnkarbonskābes $\text{R}-\text{CH}-\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{R} \end{array}-\text{COOH}$ $\begin{array}{c} \\ \text{X} \end{array}$ $n \text{ ir } 0, 1, 2, 3, \dots$ $(\alpha, \beta, \gamma \dots)$	ClCH_2COOH FCH_2COOH $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	Hloretiķskābe Hloretānskābe Fluoretiķskābe Fluoretānskābe β -hlorpropionskābe 3-hlorpropānskābe
Hidroksikarbonskābes $\text{R}(-\text{CH}-)_m(-\text{CH}_2-)_n\text{COOH}$ $\begin{array}{c} \\ \text{OH} \end{array}$ R ir H, alkilgrupa, $-\text{COOH}$ m ir 1 vai 2 n ir 0, 1, 2, 3, ... $(\alpha, \beta, \gamma \dots)$ Arēnhidroksikarbonskābes	$\text{CH}_3-\text{CH}-\text{COOH}$ $\begin{array}{c} \\ \text{OH} \end{array}$ $\text{HO}-\text{CH}-\text{COOH}$ $\text{HO}-\text{CH}-\text{COOH}$ $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	Pienskābe* α -hidroksipropionskābe 2-hidroksipropānskābe Vīnskābe* Dihidroksidzintarskābe 2,3-dihidroksibutāniskābe Salicilskābe* o-hidroksibenzoskābe

14.



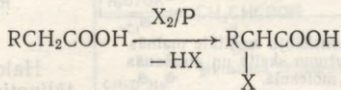
Iedalījums Struktūras īpatnības	Atsevišķie pārstāvji	
	Struktūrformula	Savienojuma nosaukums (* — trivālais nosaukums)
Aminokarbonskābes $\text{R}-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$ R ir H, HO, HS, alkilgrupa vai arilgrupa u. c.	$\text{CH}_3-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$ $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ $\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$ 	α-alanīns* α-aminopropion- skābe 2-aminopropānskābe β-alanīns* β-aminopropion- skābe 3-aminopropānskābe Leicīns* α-aminoizokapron- skābe Fenilalanīns* α-amino-β-fenil- propionskābe
Aldehīdskābes $\text{O}=\text{C}-\left(\underset{\text{H}}{\overset{\text{R}}{\text{C}}}\right)_n-\text{COOH}$ n ir 0, 1, 2, 3, ... (α, β, γ, ...)	$\text{O}=\text{C}-\text{COOH}$ $\text{O}=\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	Glioksālskābe* 4-oksobutānskābe
Ketoskābes $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\left(\underset{\text{R}}{\overset{\text{R}}{\text{C}}}\right)_n-\text{COOH}$	$\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{COOH}$ $\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{CH}_2\text{COOH}$	2-oksopropānskābe Pirovīnogskābe* 3-oksobutānskābe Acetiķiskābe* β-ketosviestskābe (saskaņā ar IUPAC nomenklatūru aldehīd- grupu un ketongrupu nosaukšanai lieto pre- fiksus «okso».)
Ogļskābes atvasinājumi $\text{X}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Y}$ X ir Cl, OH, RO, NH ₂ Y ir Cl, OH, RO, NH ₂ , O [⊖]	$\text{HO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Cl}$ $\text{H}_2\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OC}_2\text{H}_5$	Ogļskābes monohlor- anhidrīds Hlorogļskābe Karbamīnskābes etiesteris Etilkarbamāts Etiluretāns

14.1. HALOĢĒNKARBONSKĀBES

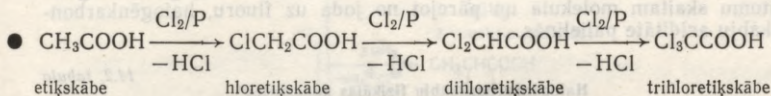


14.1.1. IEGŪŠANAS METODES (sk. 12.5. tab.)

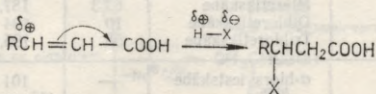
1. Tieši halogēnējot piesātinātās monokarbonskābes sarkanā fosfora klātbūtnē (K. Hels, J. Folhards, N. Zeļinskis):



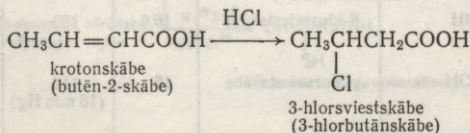
X ir Cl, Br



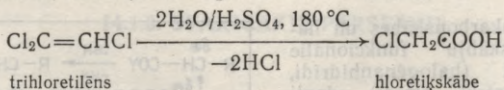
2. β-halogēnkarbonskābes iegūst, nepiesātinātajām monokarbonskābēm pievienojot halogēnūdeņradi:



X ir Cl, Br



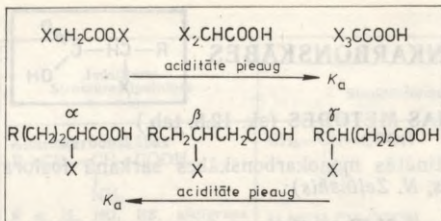
3. Rūpniecībā hloreiķskābi iegūst no trihloretilēna:



14.1.2. FIZIKĀLĀS UN ĶĪMISKĀS ĪPAŠĪBAS

Halogēnkarbonskābes ir bezkrāsas šķidrums vai kristāliskas vielas. Labi šķīst ūdenī.

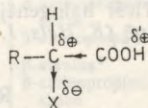
Halogēnkarbonskābes ir stiprākas skābes par neaizvietotajām karbonskābēm (sk. 14.2. tab.). Palielināto aciditāti izskaidro ar halogēna atomu



14.1. att. Halogēnkarbonskābju aciditāte mainās atkarībā no halogēna atomu skaita un atrašanās vietas molekulā.

pas, skābes aciditāte samazinās (sk. 14.1. att.). Pieaugot halogēna atomu skaitam molekulā un pārejot no joda uz fluoru, halogēnkarbonskābju aciditāte palielinās.

izraisīto elektronakceptoru indukcijas efektu (-I), kas veicina elektronu blīvuma nobīdi no karbonylgrupas oglekļa atoma uz halogēna atomu:



Halogēna atomam atālinoties no karbonylgrupas

Halogēnkarbonskābju fizikālās konstantes*

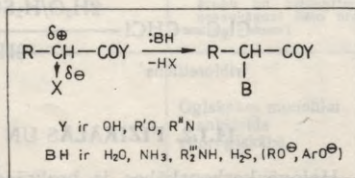
14.2. tabula

Formula	Skābes nosaukums	Kuš. temp., °C	Virš. temp., °C	K_a , 25 °C
$ClCH_2COOH$ $Cl_2CHCOOH$ Cl_3CCOOH	Hloretiskābe Dihloretiskābe Trihloretiskābe	62,3 10 58	187,8 194 195,5	$1,4 \cdot 10^{-3}$ $3,32 \cdot 10^{-2}$ $2,0 \cdot 10^{-1}$
$CH_3CH_2\underset{\substack{ \\ Cl}}{CH}COOH$	α -hlorsviestskābe	—	101 (15 mm Hg)	$1,39 \cdot 10^{-3}$
$CH_3\underset{\substack{ \\ Cl}}{CH}CH_2COOH$	β -hlorsviestskābe	16,6	109	$8,9 \cdot 10^{-6}$
$CH_2CH_2\underset{\substack{ \\ Cl}}{CH}COOH$	γ -hlorsviestskābe	16	116 (13 mm Hg)	$3,0 \cdot 10^{-6}$

* Etiķskābes K_a 25 °C = $1,76 \cdot 10^{-5}$; sviestskābes K_a 25 °C = $1,54 \cdot 10^{-5}$

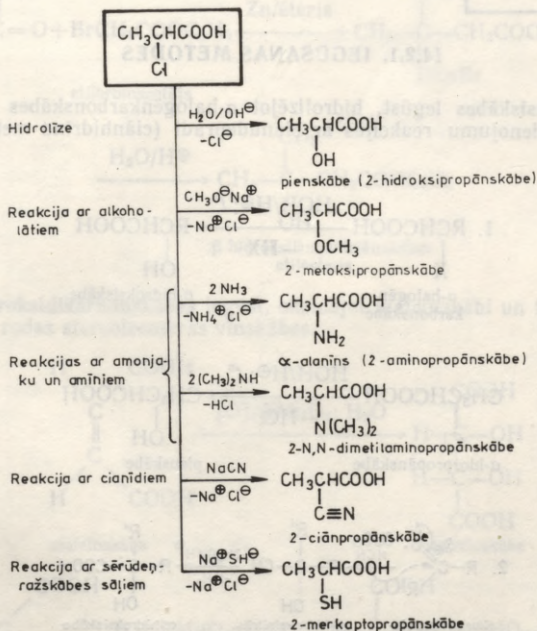
α -halogēnkarbonskābes un halogēnkarbonskābju funkcionālie atvasinājumi (halogēnanhidrīdi, anhidrīdi, esteri, amīdi) viegli reaģē ar nukleofilajiem reaģentiem (sk. 14.2. att.).

Karbonylgrupas elektronakceptorā darbība ietekmē halogēna atoma reaģētspēju. Piemēram, 2-hlorpropānskābei raksturīgas šādas reakcijas (sk. 14.1. shēmu).



14.2. att. Halogēnkarbonskābju un to atvasinājumu reakcijas ar nukleofilajiem reaģentiem.

2-hlorpropānskābes reakcijas



14.

14.1.3. SVARĪGĀKIE PĀRSTĀVJI

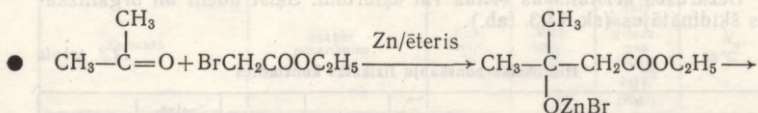
Hloretiķskābe ClCH_2COOH

Izejviela krāsvielu (indigo), jonītu, herbicīdu (fenoksietiķskābes atvasinājumu) un citu savienojumu sintēzēm.

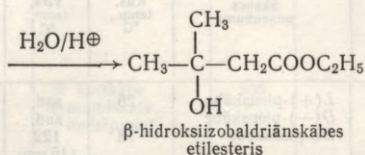
Fluoretiķskābe FCH_2COOH

Izmanto cīņai ar grauzējiem un par insekticīdu.

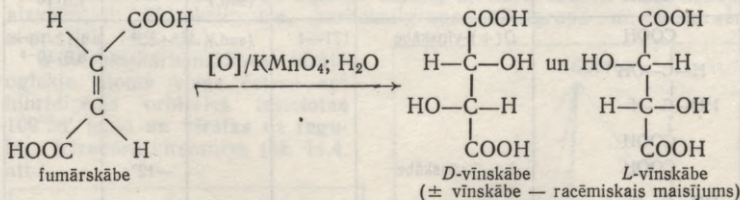
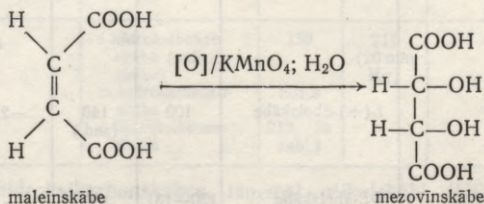
cijā veidojas cinkorganiskie savienojumi, kurus hidrolizējot iegūst β-hidroksikarbonskābju esterus vai pašas skābes.



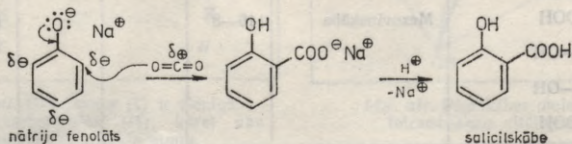
acetons etilbromacetāts



Dihidroksidikarbonskābes iegūst, oksidējot maleīnskābi un fumārskābi. Reakcijā rodas stereozomērās vīnskābes.



o-hidroksiarēnkarbonskābes (fenolkarbonskābes) iegūst, karboksilējot fenolātus (*H. Kolbe, R. Smits, 1860—1885*):



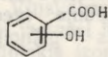
14.2. FIZIKĀLĀS UN ĶĪMISKĀS IPASĪBAS

Bezkrāsas kristāliskas vielas vai šķidrumi. Šķīst ūdenī un organiskajās šķīdinātājās (sk. 14.3. tab.).

14.3. tabula

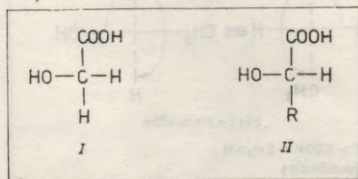
Hidroksikarbonskābju fizikālās konstantes

Formula	Skābes nosaukums	Kuš. temp., °C	Virš. temp., °C	Ipatnējais optiskais griešanās leņķis $[\alpha]_D^{20}$ (H ₂ O)	K_a , 25 °C
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCOOH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	<i>L</i> (+)-pienskābe <i>D</i> (-)-pienskābe <i>DL</i> -pienskābe	26 18	sad. sad. 122 (15 mm Hg)	+2,26° -2,26°	3,1 · 10 ⁻⁴
$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	<i>D</i> (-)-ābolskābe	98—99	—	+2,3°	
$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{COOH} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	<i>L</i> (+)-ābolskābe	100	140 (sad.)	-2,3°	
$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	<i>DL</i> -ābolskābe	130—131	150 (sad.)	—	3,9 · 10 ⁻⁴ 7,8 · 10 ⁻⁶
$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	<i>D</i> (+)-vīnskābe	171—4	(sad.)	+12°	1,17 · 10 ⁻³ 6,9 · 10 ⁻⁵
$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{COOH} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	<i>L</i> (-)-vīnskābe			-12°	
$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{COOH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	Mezovīnskābe	146—8			6,0 · 10 ⁻⁴ 1,53 · 10 ⁻⁵

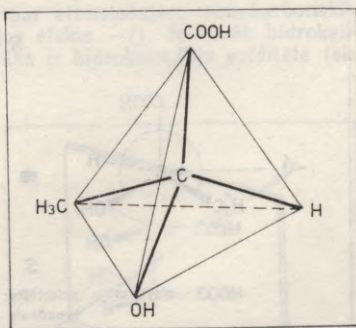
Formula	Skābes nosaukums	Kuš. temp., °C	Virš. temp., °C	Ipatnējais optiskās griešanas leņķis 20 (α) _D (H ₂ O)	K _a , 25 °C
$ \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{COOH} \\ \\ \text{COOH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{COOH} \end{array} $	± vīnskābe (racēmisks maisījums)	205			$1,10 \cdot 10^{-3}$ $4,55 \cdot 10^{-5}$
	<i>o</i> -hidroksibenzo-skābe (salicilskābe)	159	211 (20 mm Hg)		$1,07 \cdot 10^{-3}$
	<i>m</i> -hidroksibenzo-skābe	201,3			$8,7 \cdot 10^{-5}$
	<i>p</i> -hidroksibenzo-skābe	213; (76 subl.)			$2,86 \cdot 10^{-5}$

Visas α -hidroksikarbonskābes, izņemot glikolskābi (HOCH₂COOH), satur molekulā asimetrisko oglekļa atomu, ar kuru saistīti četri dažādi aizvietotāji: hidroksilgrupa, karboksilgrupa, alkilgrupa un ūdeņraža atoms (sk. 14.3. att.).

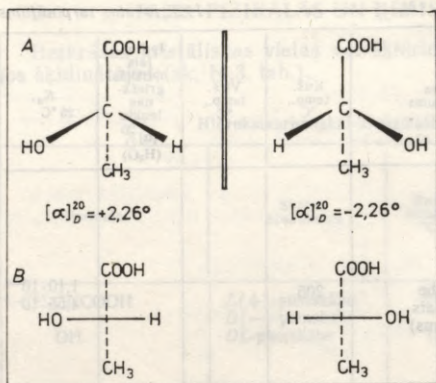
α -hidroksikarbonskābēs hirālā oglekļa atoma visas četras sp³ hibridizētās orbitāles izvietotas 109°28' leņķī un vērstas uz regulāra tetraedra virsotnēm (sk. 14.4. att.).



14.3. att. Glikolskābe (I) ir vienīgā α -hidroksikarbonskābe (II), kurai nav asimetriskā oglekļa atoma.



14.4. att. Pienkābes molekulas tetraedriskais attēlojums.

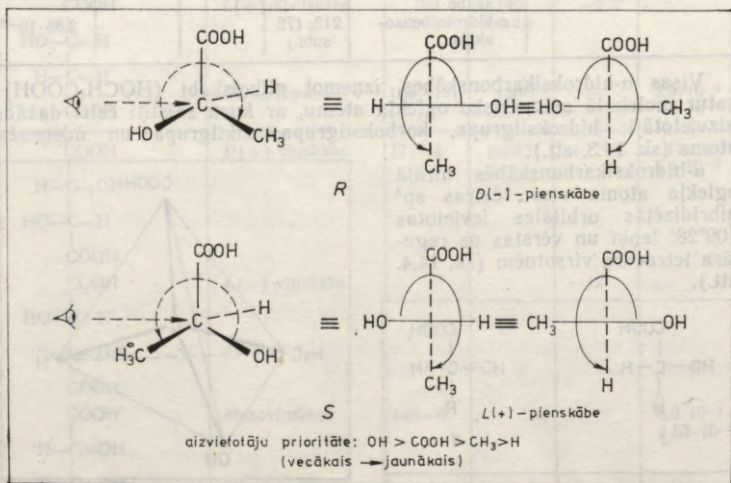


14.5. att. Pienskābes telpiskie izomēri nav savietojami un atšķiras viens no otra kā spoguļattēli:

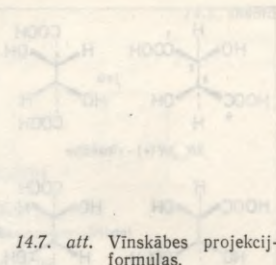
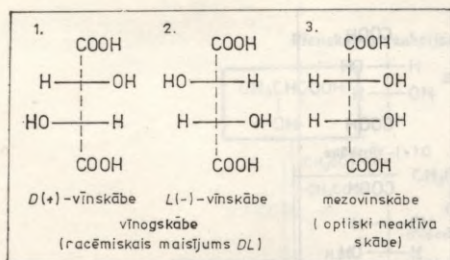
A — telpiski izvērstās struktūras (perspektīvformulas);
B — Fišera projekcijformulas.

Molekulas asimetriskums nosaka, ka var būt divi telpiskie izomēri — enantiomēri (spoguļizomēri, sk. 14.5. att.).

Gaismas polarizācijas plaknes griešanas leņķi abiem izomēriem ir vienādi pēc absolūtās vērtības, bet ar pretējām zīmēm. Konfigurācijas raksturošanai (atomu un grupu telpiskais izvietojums ap hirālo oglekļa atomu) α -hidroksikarbonskābes pieskaita *D* vai *L* rindai, bet racēmisko maisījumu apzīmē ar *DL*. α -hidroksikarbonskābju piederību *R* vai *S* konfigurācijai nosaka tāpat kā glicerīnaldehidam, pamatojoties uz aizvietotāju sakārtojumu pēc vecuma (vecākais → jaunākais princips; sk. 14.6. att.).



14.6. att. *R,S*-pienskābe. *R* konfigurācija (aizvietotāju prioritātes samazinās pulksteņa rādītāju kustības virzienā). *S* konfigurācija (aizvietotāju prioritātes samazinās pretēji pulksteņa rādītāju kustības virzienam).



Dihidroksidikarbonskābju molekulā ir divi asimetriskie oglekļa atomi un, piemēram, vīnskābei teorētiski iespējami četri (2^2) optiskie izomēri un divi racemāti: katram asimetriskam oglekļa atomam divi antipodi un viens racemāts. Praktiski vīnskābei zināmi trīs izomēri.

Savienojumiem, kuriem simetrijas plakne (simetrijas centrs) sadala molekulu divās vienādās daļās, izomēru skaits var būt mazāks par aprēķināto.

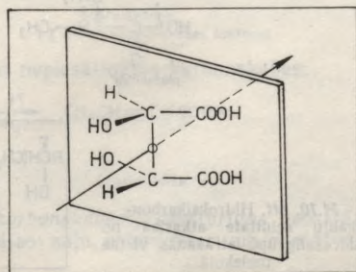
Vīnskābes spoguļizomēri 1 un 2 (sk. 14.7. att.) ir enantiomēru pāris. Abi izomēri ir vīnskābes optiskie antipodi, bet to racemāts — vīnogskābe. Telpiskie izomēri 1—3 un 2—3 ir diastereomēri, t. i., izomēri 1 un 2 nav spoguļizomēri savienojumam 3. Mezovīnskābe ir optiski neaktīva, un atšķirībā no racēmiskā maisījuma, kuru var sadalīt optiskos antipodos, tā nav sadalāma. Simetrijas plakne mezovīnskābes molekulu ar asimetriskajiem centriem sadala divās daļās (sk. 14.8. att.), kurām savstarpēji kompensējoties, gaismas polarizācijas plaknes griešanas spēja izzūd.

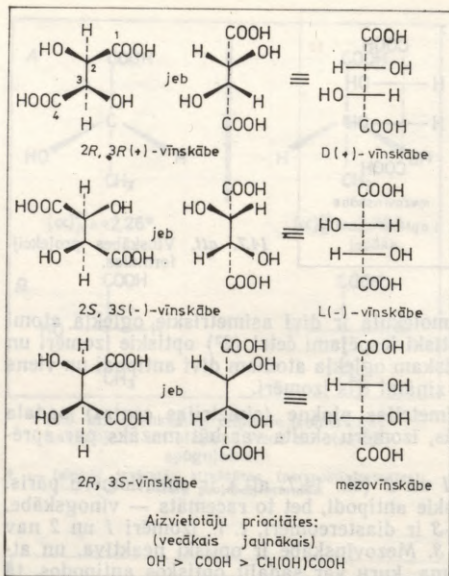
Tāpat kā monosaharīdiem arī dihidroksiskābēm *R* vai *S* konfigurācija jānorāda katram asimetriskajam oglekļa atomam (sk. 14.9. att.).

Hidroksikarbonskābes ir stiprākas par atbilstošajām monokarbonskābēm (OH grupas negatīvais indukcijas efekts $-I$). Jo tuvāk hidroksilgrupa atrodas karboksilgrupai, jo lielāka ir hidroksiskābju aciditāte (sk. 14.10. att.).

14.

14.8. att. Simetrijas plakne vīnskābes molekulu sadala divās vienādās pusēs.

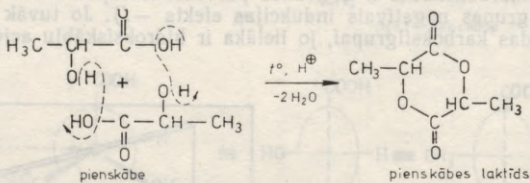




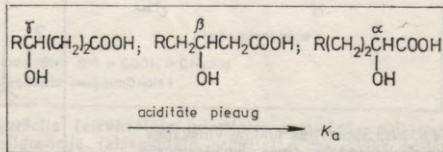
14.9. att. Vīnskābes stereozomērija.

Hidroksiskābēm raksturīgas karboksilgrupas un hidroksilgrupas reakcijas. Savienojumu reaģētspēju raksturo, piemēram, pienskābes reakcijas (sk. 14.2. shēmu).

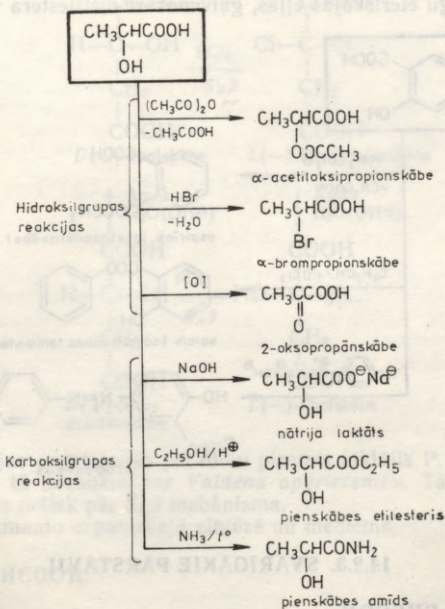
Hidroksikarbonskābes karsējot atšķel ūdeni un veido iekšējos esterus. α -hidroksiskābes no divām skābju molekulām veido *laktidus*:



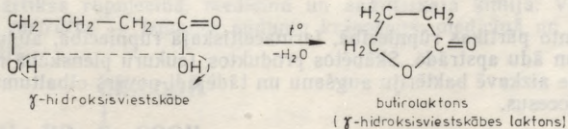
14.10. att. Hidroksikarbonskābju aciditāte atkarībā no hidroksilgrupu atrašanās vietas molekulā.



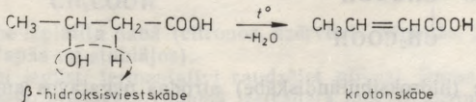
Pienskābes reakcijas



γ-un δ-hidroksiskābes veido *laktonus*:

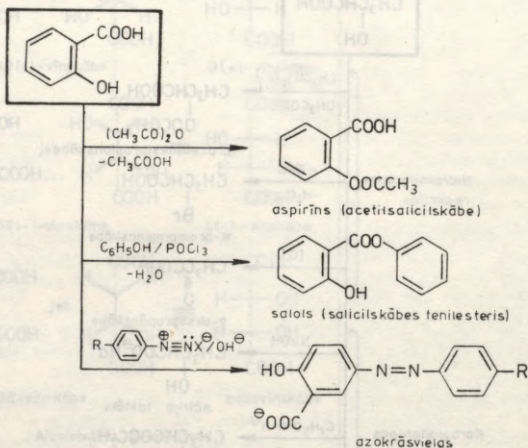


β-hidroksiskābes, atšķeļot ūdeni, veido nepiesātinātās karbonskābes:

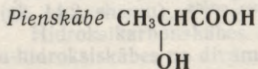


Hidroksiarēnkarbonskābēm (fenolkarbonskābēm) raksturīgas parastās arēnkarbonskābju, kā arī fenolu reakcijas: sāļu, esteru, ēteru un citu atvasinājumu veidošanās.

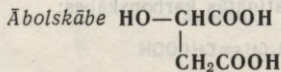
Hidroksibenzoskābēm zināmi trīs izomēri (*orto*, *meta* un *para* hidroksi-skābes), no kurām svarīgākā ir *orto* izomērs — salicilskābe, kura dabā sastopama augu ēteriskajās eļļās, galvenokārt metilestera veidā.



14.2.3. SVARĪGĀKIE PĀRSTAVJI



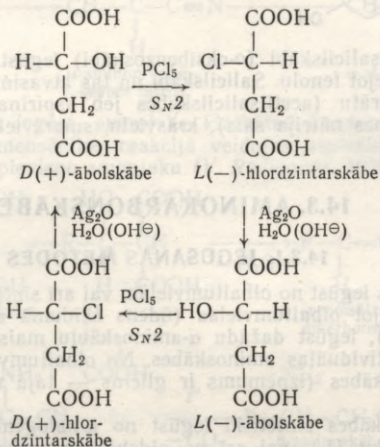
Izmanto pārtikas rūpniecībā, farmaceitiskajā rūpniecībā, audumu krāsošanā un ādu apstrādē. Skābētos produktos (cukuru pienskābā rūgšana) pienskābe aizkavē baktēriju augšanu un tādējādi novērš olbaltumvielu pušanas procesus.



Ābolskābe (hidrosibutāndiskābe) atrodas negatavos augļos un ogās (ābolos, ērkšķogās, pilādžu ogās u. c.). Ābolskābi iegūst no dabas produktiem vai sintētiski.

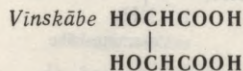
Ābolskābei raksturīga viena enantiomēra pāreja otrā enantiomērā (konfigurācijas izomērā).

Konfigurācijas maiņu, kad (+) enantiomērs veido (-) enantiomēru un otrādi, sauc par *inversiju*.

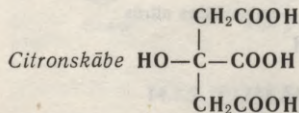


Konfigurācijas apgriešanas parādību pirmasis atklājis P. Valdens 1896. gadā Rīgā, un tā nosaukta par *Valdena apgriezenību*. Tā ir raksturīga reakcijām, kuras notiek pēc S_N2 mehānisma.

Abolskābi izmanto organiskajā sintēzē un medicīnā.



D-vinskābe brīvā vai sāļu veidā ir daudzos augļos, ogās. Vinskābi izmanto pārtikas rūpniecībā, medicīnā un analītiskajā ķīmijā. Vinskābes sāļus — *tartrātus* — izmanto audumu krāsošanā, medicīnā un analītiskajā ķīmijā.

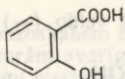


Citronskābe izplatīta dabā (citronos, dzērvenēs, vīnogās, jāņogās, upenēs, tabakas lapās un stublājos).

Citronskābi iegūst, fermentatīvi raudzējot glikozi. Rīgas eksperimentālajā biokīmisko preparātu rūpnīcā izstrādāta metode citronskābes iegūšanai no melases (*R. Kārklīņš*).

Citronskābi izmanto pārtikas rūpniecībā un kulinārijā, farmaceitiskajā rūpniecībā un audumu krāsošanai.

Salicilskābe



Rūpnieciski salicilskābi (*o*-oksibenzoskābi) iegūst, paaugstinātā spiedienā karboksilējot fenolu. Salicilskābi un tās atvasinājumus izmanto medicīnisko preparātu (acetilsalicilskābes jeb aspirīna, metilsalicilāta, *p*-aminosalicilskābes nātrija sāls), krāsvielu, smaržvielu ražošanai.



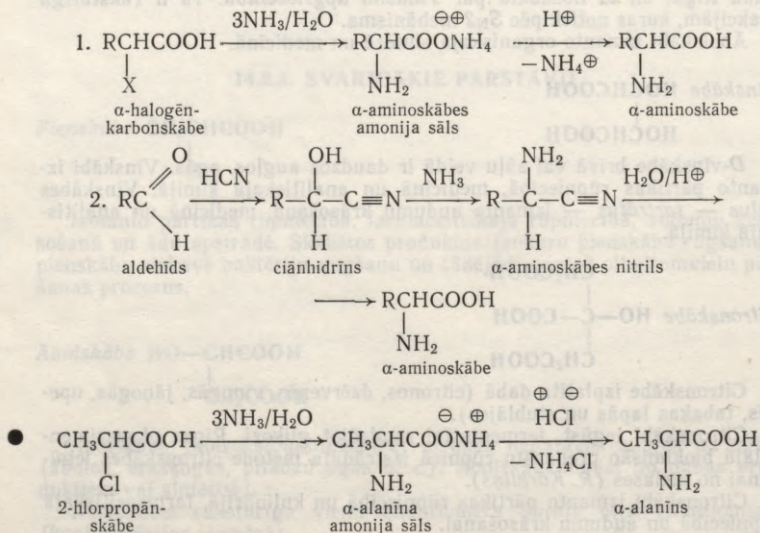
14.3. AMINOKARBONSKĀBES

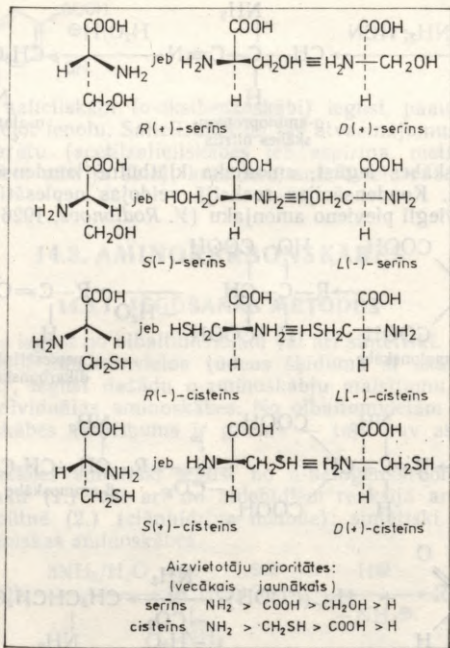
14.3.1. IEGŪŠANAS METODES

Aminoskābes iegūst no olbaltumvielām vai arī sintētiski.

a) Hidrolizējot olbaltumvielas (ūdens šķīdumā ar skābēm, sārmieņiem vai fermentiem), iegūst dažādu α -aminoskābju maisījumu, no kura var izdalīt tīras individuālas aminoskābes. No olbaltumvielām iegūst optiski aktīvas aminoskābes (izņēmums ir glicīns — tajā nav asimetriskā oglekļa atoma).

b) α -aminoskābes sintētiski iegūst no α -halogēnkarbonskābēm reakcijā ar amonjaku (1.) vai arī no aldehīdiem reakcijā ar cianūdeņradi amonjaka klātbūtnē (2.) (cianhidrīna metode); sintētiski iegūst optiski neaktīvas, račēmisks aminoskābes.





14.11. att. Serīna un cisteīna stereoizomērija.

Konfigurācijas apzīmēšanai var izmantot arī *R*, *S* sistēmu (sk. 14.11. att.).

Pēc savām īpašībām aminoskābes ir amfolīti*: atkarībā no vides pH tie eksistē kā katjoni, anjoni vai iekšējie sāļi — *betāini*.

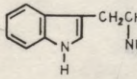
Aminoskābei protonējoties, veidojas katjons, kurš, būdams stipra skābe, viegli jonizējas par betāīnu. Bipolāram jonam jonizējoties, veidojas anjons (sk. 14.12. att.).

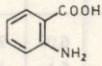
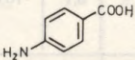
Aminoskābes šķīduma pH vērtību, kurai atbilst mazākā elektrovadītspēja, sauc par izoelektrisko punktu un apzīmē ar p*H*_I.

Izelektriskais punkts atbilst aminoskābju titrēšanas līknes pārliekuma punktam. Sajā punktā ir maksimāla iekšējās sāls (betāina) koncentrācija un vismazākā elektrovadītspēja. Titrējot aminoskābes, var noteikt arī karboksilgrupas un aminogrupas jonizācijas konstantes. Tā, piemēram, glicīnam $pK_{1(\text{COOH})} = 2,35$, $pK_{2(\text{NH}_3^{\oplus})} = 9,78$ (sk. 14.13. att.).

* No grieķu valodas vārda *amphi* — abi; amfolīti — sālsinājums no vārdiem *amfolēri elektro*.

Aminoskābju fizikālās konstantes

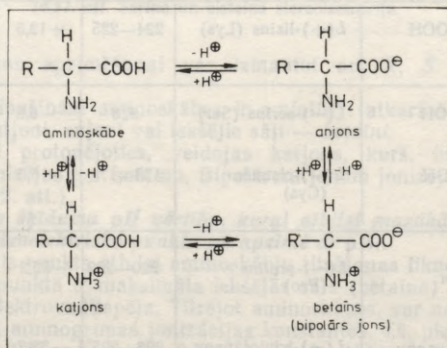
Formula	Skābes nosaukums	Kuš. temp., °C	Ipatnējais optiskās griešanas leņķis $[\alpha]_D^{25}$ (H ₂ O)	pH ₁	Skidība H ₂ O 25 °C, g/100 ml
H ₂ NCH ₂ COOH	Glicīns (Gly)	232—234	—	6,06	25
CH ₃ CHCOOH NH ₂	L(+)-alanīns (Ala)	295—297	+1,8	6,1	16,6
CH ₃ CH—CHCOOH CH ₃ NH ₂	L(+)-valīns (Val)	315	+5,6	5,96	8,85
CH ₃ CHCH ₂ CHCOOH CH ₃ NH ₂	L(-)-leicīns (Lei)	293—295	-11	6,02	2,2
C ₆ H ₅ CH ₂ CHCOOH NH ₂	L(-)-fenilalanīns (Phe)	284	-35	3,0	2,7
HOOCCH—CH ₂ COOH NH ₂	L(+)-asparagīnskābe (Asp)	270—271	+5,0	2,77	0,5
HOOCCH—(CH ₂) ₂ COOH NH ₂	L(+)-glutamīnskābe (Glu)	247—248	+12,6	3,22	0,84
H ₂ N(CH ₂) ₄ CHCOOH NH ₂	L(+)-lizīns (Lys)	224—225	+13,5	9,74	šķīst labi
HOCH ₂ —CHCOOH NH ₂	L(-)-serīns (Ser)	228	-6,8	5,68	5
HSCH ₂ —CHCOOH NH ₂	L(-)-cisteīns (Cys)	175—178	-16,5	5,02	šķīst labi
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \quad \text{—} \quad \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{H}_2\text{C} \quad \quad \text{N} \quad \text{CHCOOH} \\ \\ \text{H} \end{array}$	L(-)-prolīns (Pro)	220—222	-86,2	6,30	16,2
	L(-)-triptofāns (Trp)	293—295	-33,7	5,89	1,14

Formula	Skābes nosaukums	Kuš. temp., °C	Ipatnējais optiskās griešanas leņķis D_{25}^{20} (H ₂ O)	pH ₁	Šķīdība H ₂ O 25 °C, g/100 ml
	<i>o</i> -aminobenzo-skābe (antranilskābe)	144	—	—	$\frac{0,35}{14^\circ\text{C}}$
	<i>p</i> -aminobenzo-skābe	186	—	—	$\frac{0,34}{9,6^\circ\text{C}}$

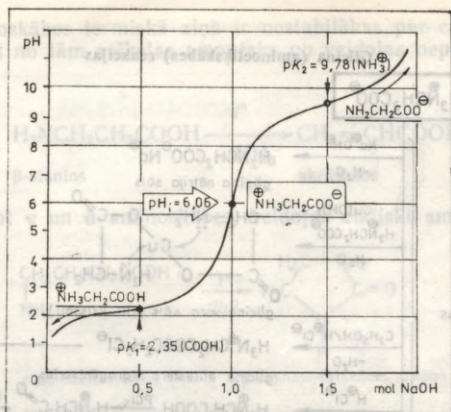
Izolektrisko punktu var noteikt ne vien eksperimentāli, bet arī izrēķināt no aminoskābju jonizācijas konstantēm. pH₁ ir pK₁ un pK₂ vidējais aritmētiskais lielums (sk. 14.5. tab.).

$$\text{pH}_1 = \frac{1}{2}(\text{p}K_1 + \text{p}K_2)$$

Rentgenogrāfiski noteikti α -aminoskābju saišu garumi un leņķi starp saitēm. Karboksilgrupā saišu C—O garumi ir gandrīz vienādi (jonizētai karboksilgrupai). Tādējādi α -aminoskābēs saišu C—O garumi atšķiras no saišu C—O garumiem piesātinātās monokarbonskābēs (savienojumos ir



14.12. att. Monoaminokarbonskābēm ūdens šķīdumā ir amfotiskas īpašības. Nejonizētu aminoskābju molekulu koncentrācija ir ļoti maza.



14.13. att. Glicīna titrēšanas likne.

Dažu aminoskābju jonizācijas konstantes un izoelektriskie punkti

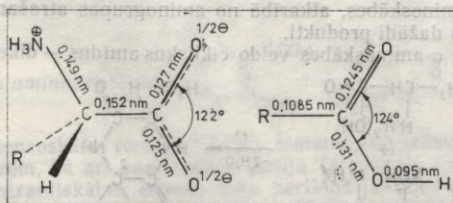
14.5. tabula

Aminoskābe	$pK_1(\text{COOH})$	$pK_2(\text{NH}_3^+)$	pH_i
Glicīns	2,35	9,78	6,06
Alanīns	2,34	9,87	6,1
Leicīns	2,36	9,60	6,0
Serīns	2,21	9,15	5,7
Triptofāns	2,38	9,39	5,9

nejonizēta karboksilgrupa, t. i., pastāv gan karbonilgrupa, gan hidroksilgrupa; sk. 14.14. att.).

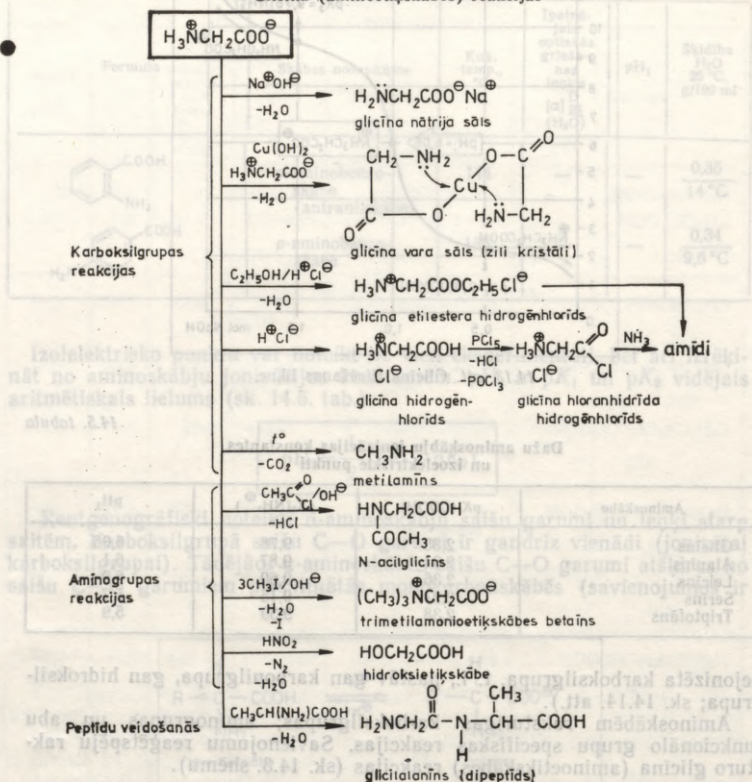
Aminoskābēm raksturīgas karboksilgrupas, aminogrupas un abu funkcionālo grupu specifiskas reakcijas. Savienojumu reaģētspēju raksturo glicīna (aminoetiķskābes) reakcijas (sk. 14.3. shēmu).

14.



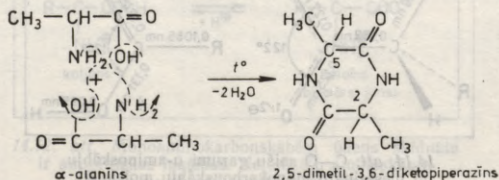
14.14. att. C—O saišu garumi α -aminoskābju un piesātināto monokarbonskābju molekulās.

Glicīna (aminoetiķskābes) reakcijas

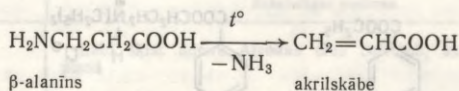


Karsējot aminoskābes, atkarībā no aminogrupas atrašanās vietas molekulā veidojas dažādi produkti.

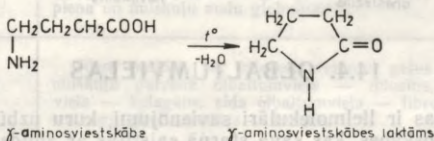
1. Karsējot α -aminoskābes veido cikliskus amidus — diketopiperazīnus:



2. β -aminoskābes termiskā ziņā ir nestabilākas par citām aminoskābēm; karsējot no tām atšķējas amonjaks un veidojas nepiesātinātās karbonskābes:



3. Karsējot γ un δ aminoskābes, veidojas cikliski amīdi — *laktāmi*:



14.3.3. SVARIGĀKIE PĀRSTĀVJI

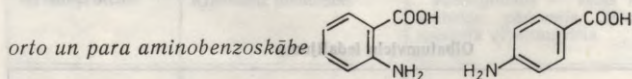
α -aminoskābes

α -aminoskābes ir svarīgākie slāpekļa metabolisma (vielmaiņas) produkti dzīvajos organismos. Aminoskābes ir nepieciešamas olbaltumvielu, fermentu, purīnu un pirimidīna atvasinājumu, nukleīnskābju un citu bioloģiski svarīgu vielu biosintēzei vai arī ietilpst to sastāvā.

Olbaltumvielas veidotas no divdesmit aminoskābēm. Dzīvajā dabā sastopamās aminoskābes (izņēmums ir glicīns) ir *L*-stereozomēri (pēc konfigurācijas atbilst *L*-glicerīnaldehīdam; *S* — stereozomērs). Cilvēka un dzīvnieku organismi daļu aminoskābju spēj sintezēt paši, daļa jāuzņem ar barības vielām. Tās sauc par neaizstājamām aminoskābēm, un tādas ir desmit: treonīns, valīns, metionīns, leicīns, izoleicīns, fenilalanīns, histidīns, triptofāns, lizīns un arginīns.

Atsevišķas aminoskābes izmanto medicīnā parenterālai* barošanai un apdegumu ārstēšanai. Aminoskābi lizīnu plaši izmanto par piedevu mājlopu un putnu barībai. Glutamīnskābes nātrija sāli izmanto pārtikas rūpniecībā, ražojot pārtikas koncentrātus.

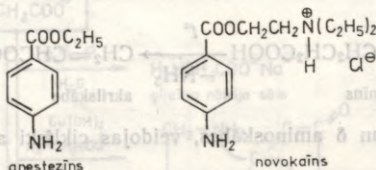
14.



o-aminobenzoskābi (antranīlskābi) izmanto azokrāsvielu un medikamentu sintezēm, kā arī analītiskajā ķīmijā (ar metālu joniem veido kompleksus). Antranīlskābes esterus lieto parfimērijā (ziedu smarža).

* Barības vielu ievadīšana organismā ārpus kuņģa-zarnu trakta.

p-aminobenzoskābi izmanto organiskajā sintēzē vietējo anestēzijas līdzekļu iegūšanai (anestēzīns, novokains):



14.4. OLALTUMVIELAS

Olaltumvielas ir lielmolekulāri savienojumi, kuru uzbūves pamatelements ir α -aminoskābes, kas savā starpā saistītas ar amīdsaitēm (peptīdsaitēm). Olaltumvielu molekulās aminoskābju skaits svārstās plašās robežās: to kopējais skaits var sasniegt vairākus tūkstošus.

Vīsi dzīvības procesi saistīti ar olaltumvielām. Olaltumvielas veido ievērojamu daļu no dzīvo organismu sausnas (cilvēka un dzīvnieku organismos to masas daļa ir $\approx 45\%$).

Olaltumvielu funkcijas dzīvnieku organismā ir ļoti daudzveidīgas: *funkcionālās olaltumvielas* — *fermenti* — regulē organismā notiekošos ķīmiskos procesus; *strukturālās olaltumvielas* veido balstaudus (atrodas matu, vilnas, nagu, ragu olaltumvielās); *muskuļu olaltumvielas* veic ķīmiskās enerģijas pārvēršanu mehāniskajā. Dažas olaltumvielas izpilda *transporta* funkcijas (skābekļa pārnēsētājs — hemoglobīns) vai arī *hormonu* funkcijas (insulīns). *Imunoglobulīni* (interferons) nodrošina aizsardzību pret organismam svešām baktērijām, vīrusiem un olaltumvielām.

14.6. tabula
Olaltumvielu daudzums dažādos audos un orgānos

Organisma audi un orgāni	Olaltumvielu saturs sausnā, masas daļās %
Muskuļi	80
Plaušas	82
Āda	63
Aknas	57
Smadzenes	45
Kauli	28

Olaltumvielu iedalījums

Proteīni	Proteīdi
Vienkāršās olaltumvielas veidotas tikai no α -aminoskābēm (sk. 14.7. tab.)	Salikātās olaltumvielas bez aminoskābēm satur arī citas neorganiskas vai organiskas vielas (prostētiskās grupas) (sk. 14.7. tab.)

Proteīni

Iedalījums	Raksturīgās pazīmes
Albumīni	Labi šķīst ūdenī. Atrodas olas baltumā, asins serumā un pienā
Globulīni	Odenī nešķīst. Šķīst atšķaidītū sāļu šķīdumā. Galvenie pārstāvji — asins seruma globulīni (α , β , γ), olas dzeltenuma, piena un muskuļu audu globulīni
Skleroproteīni (proteinoidi)	Odenī nešķīst, bet uzbriest, veidojot gelus. Pie tiem pieder muskuļu galvenā olbaltumviela — miozīns, ādas olbaltumviela — kolagēns, zīda olbaltumviela — fibroīns, matu, vilnas un ragu olbaltumvielas — keratīni
Glutelīni	Šķīst atšķaidītos sārmos un skābēs. Sastopami augos
Prolamīni	Šķīst 70% etilspirtā. Ietilpst augu sastāvā

Proteīdi

Iedalījums	Prostētiskās grupas	Galvenie pārstāvji
Nukleoproteīdi	Dezoksiribonukleīnskābes Ribonukleīnskābes (sk. 15.4.)	Sūnu kodolu un citoplazmas olbaltumvielas. <i>Dezoksiribonukleoproteīdiem</i> ir liela nozīme iedzimto pazīmju mantošanā. <i>Ribonukleoproteīdi</i> nosaka olbaltumvielu biosintēzi
Glikoproteīdi	Ogļhidrāti	Balstaudu, saistaudu un gļotvielu sastāvdaļas. <i>Micīns</i> — siekalu glikoproteīds. <i>Osteomukoids</i> — kaulaudu glikoproteīds
Hromoproteīdi	Krāsvielu molekulas	Hemoglobīns — asins krāsviela un skābekļa pārnēsētājs. Mioglobīns — muskuļu olbaltumviela
Lipoproteīdi	Taukiem līdzīgas vielas	Sūnu sastāvdaļa. Atrodas asins plazmā, olas dzeltenumā, pienā
Fosfoproteīdi	Fosforskābes molekulas	Olas dzeltenumā — vitīns, pienā — kazeīns

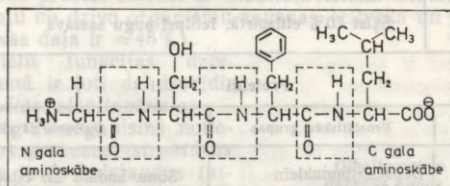
14.4.1. OLBALTUMVIELU UZBOVE

Gandrīz visas olbaltumvielas veidotas no divdesmit *L* rindas α -aminoskābēm (izolētas apmēram 30 dažādas α -aminoskābes), kas saistītas ar

peptīdsaiti (amīdsaiti $-\text{C}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{O}}{\parallel}}\text{N}-$ sk. 14.15. att.). Aminoskābju sastāvs,

secība polipeptīdvirknē var mainīties gandrīz neierobežoti. Polipeptīda* molekulā, kas veidota no 20 α -aminoskābēm, var būt vairāk nekā $2,4 \cdot 10^{18}$ kombināciju (ja katra aminoskābe atkārtojas molekulā tikai vienu reizi). Tātad olbaltumvielu skaits ir ļoti liels.

Polipeptīdvirknē α -aminoskābju skaits var būt no dažiem desmitiem līdz vairākiem tūkstošiem. Tā, piemēram, citohroms (cilvēka) sastāv no 104 α -aminoskābju atlikumiem (13 Gly, 6 Ala, 3 Val, 6 Leu, 3 Phe, 3 Asp, 8 Glu, 18 Lys, 2 Ser, 2 Cys, 4 Pro, 1 Trp un citas α -aminoskābes), hemoglobīns (cilvēka) no 574 α -aminoskābju atlikumiem (sk. 14.8. tab.).



14.15. att. Tetrapeptīda glicil-seril-fenilalanil-leიცīna (*Gly-Ser-Phe-Leu*) struktūra. Peptīda nosaukumu veido no aminoskābju nosaukumiem, pievienojot izskaņu *-il*. Tetrapeptīda molekulā ir trīs peptīdsaites.

14.8. tabula

Dažu olbaltumvielu raksturojums

Olbaltumviela	Molekulmasa	Aminoskābju atlikumu skaits	Polipeptīdvirkņu skaits
Insulīns	5 733	51	2
Ribonukleāze	13 683	124	1
Hemoglobīns	64 500	574	4
Albumīns	68 500	≈ 550	1
γ -globulīns	149 900	≈ 1250	4
Glutamātdehidrogenāze	1 000 000	≈ 8300	≈ 40

* Polipeptīds — ar peptīdsaitēm saistīta aminoskābju virkne. Olbaltumvielu molekula sastāv no vienas vai vairākām polipeptīdu virknēm; katrai virknei ir raksturīgs aminoskābju sakārtojums un noteikta molekulmasa.

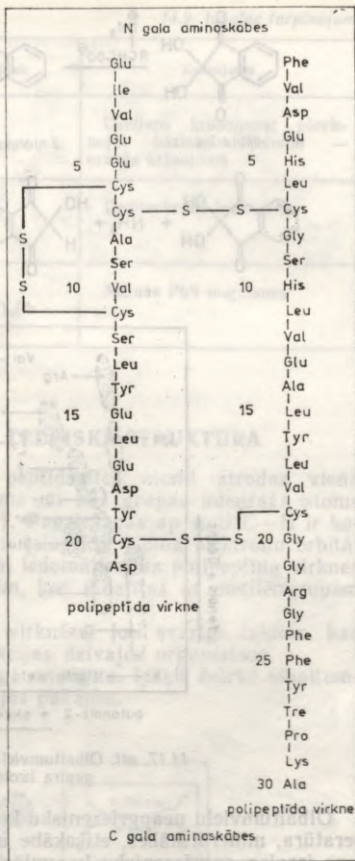
Olbaltumvielu molekulmasa var būt no 6000 (olbaltumvielu nelielām molekulām) līdz 10^6 un vairāk.

Olbaltumvielu molekula sastāv no viena polipeptīda vai vairākām polipeptīdvirknēm, kas savienotas savā starpā ar jonu saitēm, ūdeņraža saitēm vai disulfīdsaitēm. Piemēram, insulīnā divas polipeptīdvirknes sasaistītas ar disulfidtiltiņiem (sk. 14.16. att.).

Olbaltumvielu struktūras noskaidrošanai izmanto hidrolīzes metodes: olbaltumvielas šķīdumus paaugstinātā temperatūrā apstrādā ar sālsskābi, sērskābi vai bārija hidroksīdu. Hidrolīzes rezultātā iegūst α -aminoskābju maisījumu, kuru var sadalīt atsevišķās aminoskābēs.

Olbaltumvielu daļējai vai pakāpeniskai hidrolīzei izmanto fermentatīvās noārdīšanas metodes. Piemēram, fermenta tripsīns specifiski hidrolizē tikai tās peptīdsaites, kuru veidošanā piedalās lizīna vai arginīna karboksilgrupas. Ferments pepsīns hidrolizē peptīdsaites, kuru veidošanā piedalās fenilalanīns un tirozīns. Pakāpeniskās hidrolīzes galaprodukts ir α -aminoskābes.

Olbaltumvielu hidrolizāta sadalīšanai un analīzei izmanto jonu apmaiņas hromatogrāfiju un papīra hromatogrāfiju. Papīra hromatogrāfijai lieto filtrpapīru, uz kura uzpilda analizējamo vielas paraugu. Šķīdinātāju maisījumam plūstot pa filtrpapīra lapu (*fenols—ūdens* vai *butanols-2-skūdrskābe—ūdens*), aminoskābes pārvietojas plūsmas virzienā ar dažādu ātrumu un sadalās. Mazāk polārās aminoskābes pārvietojas ātrāk nekā polārākās, kuras stiprāk adsorbējas uz filtrpapīra virsmas. Pēc hromatogrammas apstrādes ar pirmo šķīdinātāju maisījumu un filtrpapīra izžāvēšanas atkārtoti hromatografē perpendikulārā virzienā ar otru šķīdinātāju maisījumu (sk. 14.17. att.). Iegūto divvirzienu hromatogrammu apstrādā ar ninhidrīnu. α -aminoskābes veido zilu krāsojumu (ninhidrīnreakcija):



14.16. att. α -aminoskābju secība insulīna molekulā. Abas polipeptīdvirknes sasaista disulfidtiltiņi (—S—S—saites).

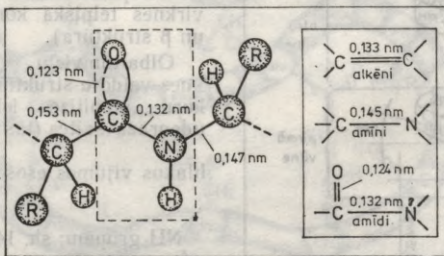
Krāsu reakcija	Reāģenti	Krāsojums
Ksantoproteīna reakcija (raksturīga fenilalanīnam un tirozinam)	k. HNO ₃	Dzelten krāsojums; pievienojot bāzisku šķīdumu — oranžs krāsojums
Milona reakcija (raksturīga fenola grupai tirozīna molekulā)	Hg(NO ₃) ₂ HNO ₂	Dzeltenbrūns krāsojums
Cisteīna reakcija (raksturīga sēru saturošām aminoskābēm)	NaOH (CH ₃ COO) ₂ Pb	Melnas PbS nogulsnes

14.4.2. OLBALTUMVIELU TĒLPISKĀ STRUKTŪRA

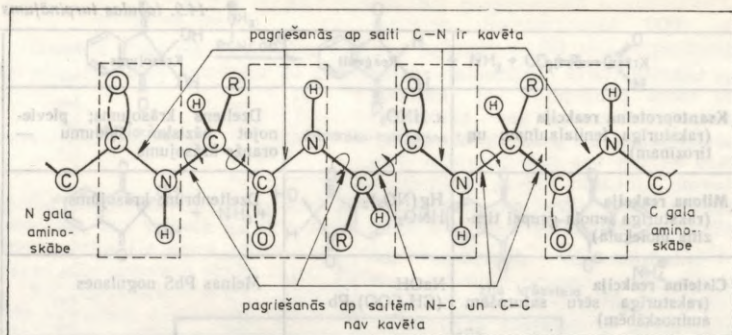
Olbaltumvielu molekulā esošās peptīdskaites atomi atrodas vienā plaknē. Karbonilgrupas skābekļa atoms un NH grupas ūdeņraža atoms atrodas *trans* stāvoklī (sk. 14.18. att.). Pagriešanās ap saiti C—N ir kavēta, jo saitei ir dubultskaites raksturs (slāpekļa atoma elektronu orbitālēm *sp*² hibridizācija). Tādējādi varam iedomāties, ka polipeptīda virknes karkass sastāv no amīdskaites plaknēm, kas atdalītas ar metilēngrupām (—CHR—), kā parādīts 14.19. attēlā.

α -aminoskābju secība polipeptīda virknē ir ļoti svarīgs faktors, kas nosaka olbaltumvielu specifiskās funkcijas dzīvajos organismos.

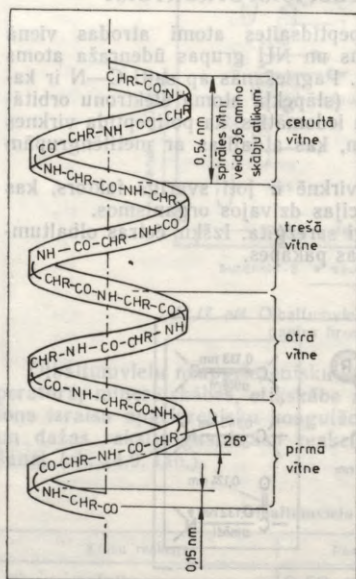
Olbaltumvielu struktūra ir ārkārtīgi sarežģīta. Izšķir četras olbaltumvielu (proteīnu) struktūras organizācijas pakāpes.



14.18. att. Peptīdskaites ģeometrija. Amīdskaitē ir planāra konfigurācija. Skābekļa un ūdeņraža atomiem *trans* novietojums.



14.19. att. Polipeptidvirtnes fragmenti.



14.20. att. Polipeptidvirtnes spirāles veida struktūra (α struktūra jeb α spirāle).

Pirmējā struktūra ir α -amino-skābju un peptidsaišu lineārā secība (jeb *sekvenca*) polipeptidvirtnē. Pirmējā struktūra noskaidrota vairākām olbaltumvielām: insulinam (sk. 14.16. att.), hemoglobīnam, mioglobīnam u.c.

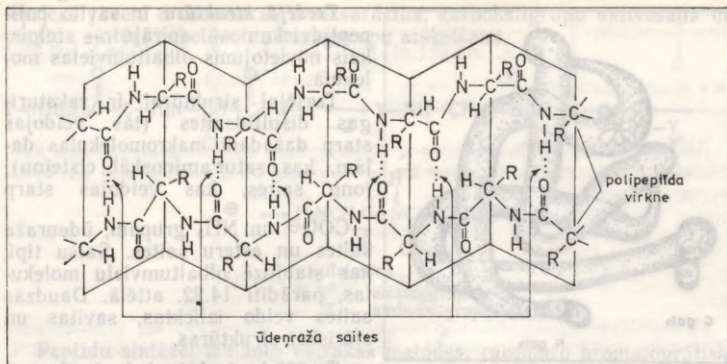
Otrējā struktūra ir polipeptidvirtnes telpiskā konformācija (α un β struktūra).

Olbaltumvielu polipeptidvirtnes veido α -struktūru (α spirāli), kuru stabilizē iekšmolekulārās ūdeņraža saites (tās veidojas starp

blakus vijumos esošām $C=O$ un

NH grupām; sk. 14.20. att.). Sa-

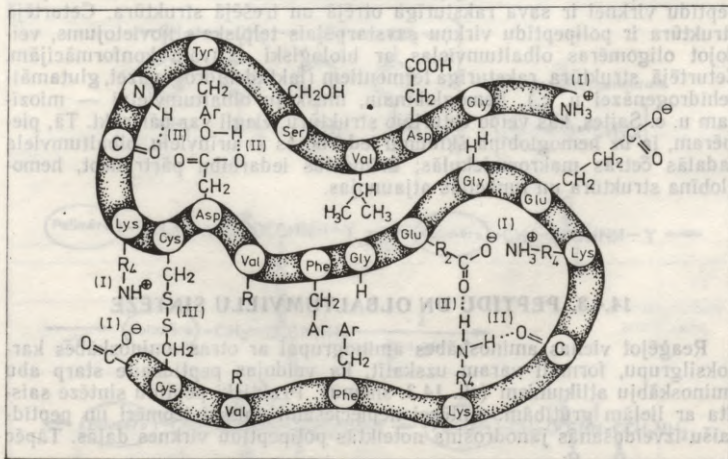
vijuma pakāpe olbaltumvielās svārstās robežās no 5 līdz 80%. Vienā spirāles vītnē ietilpst 3,6



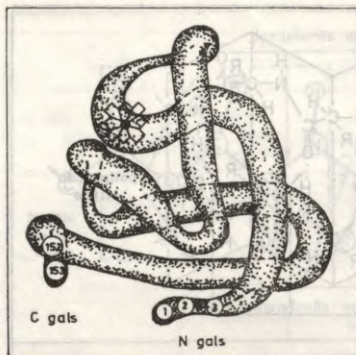
14.21. att. Polipeptīdvirknes struktūra plaknē (β struktūra).

amino-skābju atlikumi. β struktūru veido divas dažādas polipeptīdu virknes, kuras novietotas salocītas lapas veidā. Struktūru stabilizē starpmolekulārās ūdeņraža saites starp abām virknēm (sk. 14.21. att.).

β struktūra raksturīga fibrilārām olbaltumvielām.



14.22. att. Polipeptīdvirknes struktūra ar jonu (I), ūdeņraža (II) un disulfidsaitēm (III).



14.23. att. Polipeptidvirikne mioglobīna molekulā (trešējā struktūra); satur 153 dažādu aminoskābju atlikumus un neolbaltumvielas atlikumu.

att.), hemoglobīnam, citohromam u. c. Olbaltumvielu bioloģiskā aktivitāte var samazināties vai pilnīgi izzust, ja trešējā struktūra ārējo apstākļu ietekmē tiek izjaukta.

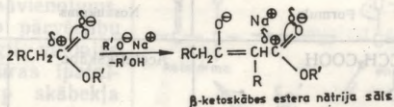
Ceturrtējā struktūra. Oligomēro olbaltumvielu* molekulās katrai polipeptīdu virknei ir sava raksturīga otrējā un trešējā struktūra. Ceturrtējā struktūra ir polipeptīdu virkņu savstarpējais telpiskais novietojums, veidojot oligomēras olbaltumvielas ar bioloģiski aktīvām konformācijām. Ceturrtējā struktūra raksturīga fermentiem (laktadehidrogenāzei, glutamātdehidrogenāzei u. c.), hemoglobīnam, muskuļu olbaltumvielai — miozīnam u. c. Saites, kas veido ceturrtējo struktūru, viegli var pārtrūkt. Tā, piemēram, ja uz hemoglobīna šķīdumu iedarbojas ar urīnvielu, olbaltumviela sadalās četrās makromolekulās; urīnvielas iedarbību pārtraucot, hemoglobīna struktūra un funkcijas atjaunojas.

14.4.3. PEPTĪDU UN OLBALNUMVIELU SINTEZE

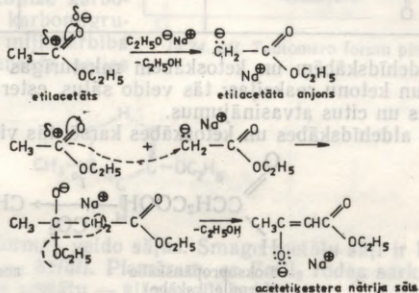
Reaģējot vienas aminoskābes aminogrupai ar otras aminoskābes karboksilgrupu, formāli varam uzskatīt, ka veidojas peptidsaite starp abu aminoskābju atlikumiem (sk. 14.3. shēmu). Praktiski peptīdu sintēze saistīta ar lielām grūtībām: sintēzei nepieciešami optiski izomēri un peptīdsaišu izveidošanās jānodrošina noteiktās polipeptīdu virknes daļās. Tāpēc

* Olbaltumvielas, kuras sastāv no divām vai vairākām polipeptīdu virknēm.

Esterkondensācijas reakcija
(Klaizena kondensācija)



Svarīga praktiska nozīme no β -ketoskābju esteriem ir acetētiķestēriem. To iegūst, kondensējot etiļacetātu nātrija alkoholāta vai metāliskā nātrija klātbūtnē:



Paskābinot acetētiķestera nātrija sāļi, iegūst acetētiķestēri.

14.5.2. FIZIKĀLĀS UN ĶĪMISKĀS ĪPAŠĪBAS

Aldehīdskābes un ketoskābes ir bezkrāsas savienojumi, kas labi šķīst ūdenī.

14.11. tabula

Oksoskābju un to atvasinājumu fizikālās konstantes

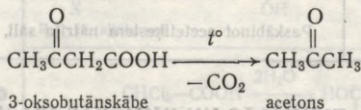
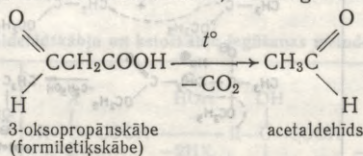
Formula	Nosaukums	Kuš. temp., °C	Virš. temp., °C	Blīvums $\frac{20}{d_4}$
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{COOH} \end{array}$	Glioksaļskābe	98,0	—	—
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{COOH} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	Pirovīnogskābe	13,6	165,0	1,267

14.

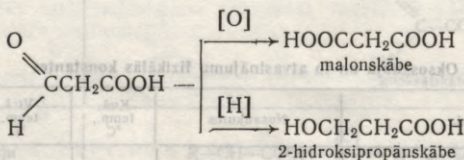
Formula	Nosaukums	Kuš. temp., °C	Virš. temp., °C	Bilvums, d_4^{20}
$\text{CH}_3\text{CCH}_2\text{COOH}$ 	Acetātiķskābe	—	≈ 100 (sad.)	—
$\text{CH}_3\text{CCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ 	Acetātiķesteris	-80,0	181	1,025
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ 	Levulīnskābe	37,2	246,0	1,139

Aldehīdskābēm un ketoskābēm raksturīgas visas karbonskābju, aldehīdu un ketonu reakcijas: tās veido sāļus, esterus, amīdus, oksīmus, hidrazonus un citus atvasinājumus.

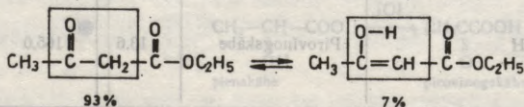
Ja aldehīdskābes un ketoskābes karsē, tās viegli dekarboksilējas.



Aldehīdskābes oksidējot, veidojas dikarbonskābes, bet reducējot, — hidroksikarbonskābes.

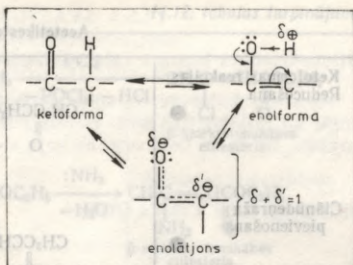


Ketoenolautomērija. β -ketoskābju esteri, piemēram, acetātiķesteris, istabas temperatūrā pastāv divu tautomēro acetātiķestera formu līdzsvara maisījuma veidā (93% ketoforma un 7% enolforma).

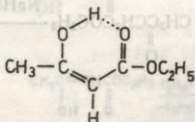


Tautomēro formu pārvērtības piedalās protons, kuram migrējot rodas enols vai karbonsilviens. Enolātjons ir tautomēro pārvērtību starpprodukts, kas viegli veidojas sakarā ar enola struktūras īpatnībām (konjugācija starp skābekļa atoma nedalīto elektronu pāri un dubultsaites π elektroniem; sk. 14.24. att.).

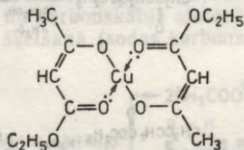
Enolformu (salīdzinājumā ar vinilspirtu (sk. 4.2.)) stabilizē karbonilgrupas (arī estera karbonilgrupas) un dubultsaites mijiedarbība un iekšmolekulārās ūdeņraža saites rašanās.



14.24. att. Tautomēro formu pārvērtības.

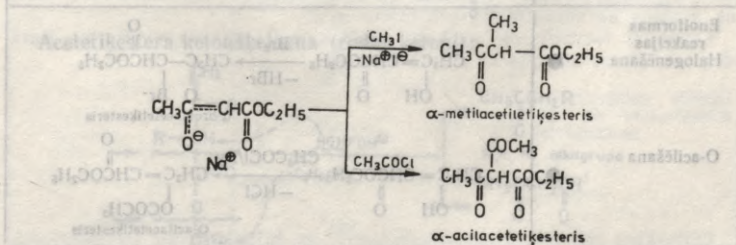


Acetetiķesteris (enolforma) veido sāļus. Smago metālu sāļi ir krāsaini kompleisie savienojumi — *helāti*. Piemēram, ar FeCl_3 rodas sarkanvioletas krāsas helāts, ar vara acetātu — zilganzaļš helāts:



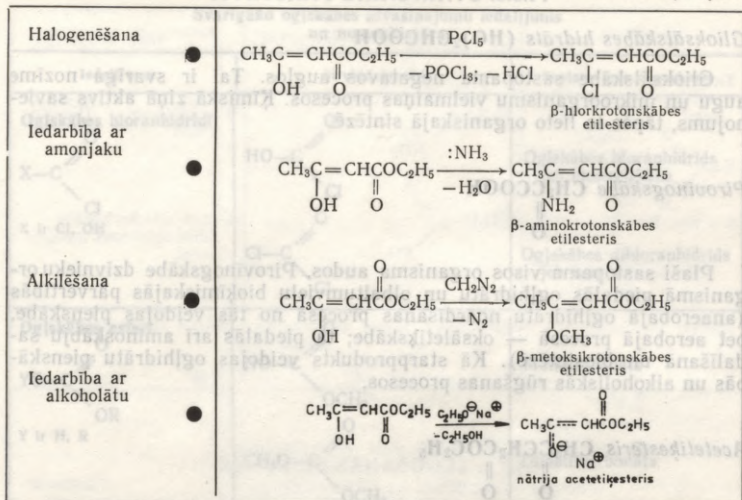
Acetetiķesteris atkarībā no reakcijas apstākļiem reaģē kā ketons vai kā enols.

Alkilējot vai acilējot nātrija acetetiķesteri, mainās reakcijas centrs un galvenokārt rodas C-alkilprodukti un C-acilprodukti:



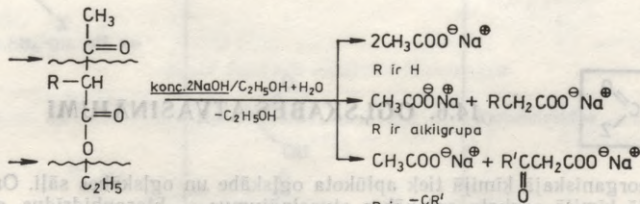
Acetietilētera reakcijas

<p>Ketoformas reakcijas Reducēšana ●</p>	$\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{COC}_2\text{H}_5 \xrightarrow{[\text{H}]} \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{COC}_2\text{H}_5$ <p style="text-align: center;">β-hidroksibutānskābes etilēsteris</p>
<p>Ciānūdeņraža pievienošana ●</p>	$\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{COC}_2\text{H}_5 \xrightarrow{\text{HCN}} \text{CH}_3\text{C}(\text{OH})(\text{CN})\text{CH}_2\text{COC}_2\text{H}_5$ <p style="text-align: center;">β-hidroksi-β-ciano- butānskābes etilēsteris</p>
<p>Reakcija ar nātrija hidrogēnsulfītu ●</p>	$\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{COC}_2\text{H}_5 \xrightarrow{\text{NaHSO}_3} \text{CH}_3\text{C}(\text{OH})(\text{SO}_3\text{Na})\text{CH}_2\text{COC}_2\text{H}_5$ <p style="text-align: center;">nātrija β-hidroksibutān- skābes etilētera sulfonāts</p>
<p>Heterociklisku sā- vienojumu veidošanās ●</p>	$\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{COC}_2\text{H}_5 \xrightarrow[\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH}]{\text{H}_2\text{NCNH}_2} \text{6-metil-2,4-dihidroksi-pirimidīns}$ <p style="text-align: center;">6-metil-2,4-dihidroksi- pirimidīns</p> $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{COC}_2\text{H}_5 \xrightarrow[\text{-H}_2\text{O}]{\text{H}_2\text{NOH}} \text{3-metil-5-izoksozolons}$ <p style="text-align: center;">3-metil-5-izoksozolons</p>
<p>Enolformas reakcijas Halogenēšana ●</p>	$\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})=\text{CHCOC}_2\text{H}_5 \xrightarrow[\text{-HBr}]{\text{Br}_2} \text{CH}_3\text{C}(\text{OH})(\text{Br})\text{CHCOC}_2\text{H}_5$ <p style="text-align: center;">α-bromacetietilēsteris</p>
<p>O-acilēšana ●</p>	$\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})=\text{CHCOC}_2\text{H}_5 \xrightarrow[\text{-HCl}]{\text{CH}_3\text{COCl/Py}} \text{CH}_3\text{C}(\text{OH})(\text{OCOCH}_3)\text{CHCOC}_2\text{H}_5$ <p style="text-align: center;">O-acilacetietilēsteris</p>

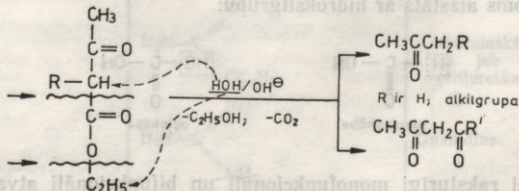


Acetetiķesteris, acetetiķestera C-alkilprodukti un C-acilprodukti ir izjvielas ketonu, diketonu un karbonskābju sintezēm.

Acetetiķestera skābju šķelšana (rodas karbonskābes):



Acetetiķestera ketonšķelšana (rodas ketoni):



Glioksālskābes hidrāts (HO)₂CHCOOH

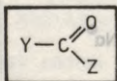
Glioksālskābe sastopama negatavos augļos. Tai ir svarīga nozīme augu un mikroorganismu vielmaiņas procesos. Ķīmiskā ziņā aktīvs savienojums, tāpēc to lieto organiskajā sintēzē.

Piroviņogskābe CH₃CCOOH

Plaši sastopama visos organismā audos. Piroviņogskābe dzīvnieku organismā piedalās ogļhidrātu un olbaltumvielu biokīmiskajās pārvērtībās (anaerobajā ogļhidrātu noārdīšanas procesā no tās veidojas pienskābe, bet aerobajā procesā — oksāletīkskābe; tā piedalās arī aminoskābju sadalīšanā un biosintēzē). Kā starpprodukts veidojas ogļhidrātu pienskābēs un alkoholiskās rūgšanas procesos.

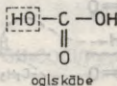
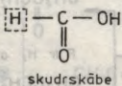
Acetietīksteris CH₃CCH₂COC₂H₅

Bezkrāsas šķidrums ar patīkamu smaržu. Svarīga izejviela farmaceitisko preparātu, krāsvielu un dažu heterociklisku savienojumu ražošanai.

**14.6. OGĻSKĀBES ATVASINĀJUMI**

Neorganiskajā ķīmijā tiek aplūkota ogļskābe un ogļskābes sāļi. Organiskajā ķīmijā apskata ogļskābes atvasinājumus — hloranhidrīdus, esterus, amīdus, karbonātus, tiokarbamīdus u. c.

Ogļskābi formāli var uzskatīt par skudrskābes atvasinājumu, kurā ūdeņraža atoms aizstāts ar hidroksilgrupu:



Ogļskābei raksturīgi monofunkcionāli un bifunkcionāli atvasinājumi.

Svarīgāko ogļskābes atvasinājumu iedalījums
un nomenklatūra

Iedalījums	Strukturformuļa	Savienojuma nosaukums
Ogļskābes hloranhidrīdi $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{X}-\text{C} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$ X ir Cl, OH	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{HO}-\text{C} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{Cl}-\text{C} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	Ogļskābes hloranhidrīds jeb hlorogļskābe Ogļskābes dihloranhidrīds jeb fosgēns
Ogļskābes esteri $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{YO}-\text{C} \\ \\ \text{OR} \end{array}$ Y ir H, R	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{HO}-\text{C} \\ \\ \text{OCH}_3 \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{O}-\text{C} \\ \\ \text{OCH}_3 \end{array}$	Metilkarbonāts Dimetilkarbonāts
Ogļskābes amīdi $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C} \\ \\ \text{X} \end{array}$ X ir NH ₂ , OH, O [⊖] , RO	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{NH}_2 \\ \\ \text{O} \end{array}$	Ogļskābes diamīds jeb urinviela (karbamīds)
	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C} \\ \\ \text{OH} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C} \\ \\ \text{O}^{\ominus}\text{NH}_4^{\oplus} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C} \\ \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{NH} \\ \parallel \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Karbamīnskābe Amonija karbamāts Karbamīnskābes etilesteris jeb etilkarbamāts (etiluretāns) Guanidīns



Tedatljums	Strukturformula	Savienojuma nosaukums
<p>Tiooglskābes un ditionglskābes atvasinājumi</p> $\begin{array}{c} \text{S} \\ // \\ \text{X}-\text{C} \\ \backslash \\ \text{X} \end{array}$ <p>X ir NH₂, RO, SH, S[⊖]M[⊕]</p>	$\begin{array}{c} \text{S} \\ // \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C} \\ \backslash \\ \text{NH}_2 \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{S} \\ // \\ \text{CH}_3\text{O}-\text{C} \\ \backslash \\ \text{SH} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{S} \\ // \\ \text{CH}_3\text{O}-\text{C} \\ \backslash \\ \text{S}^{\ominus}\text{Na}^{\oplus} \end{array}$	<p>Tiokarbamīds (tiourīnviela)</p> <p>O-metilditionglskābes metilesteris</p> <p>Nātrija metilsantogēnāts</p>

14.6.1. IEGŪŠANAS METODES

Oglskābes monofunkcionālo un bifunkcionālo atvasinājumu iegūšanai izmanto oglekļa(II) un oglekļa(IV) oksidus, fosgēnu, hloroglskābes esterus un cianamīdus. Tiooglskābes atvasinājumus iegūst no amonija rodanīda vai cianamīda.

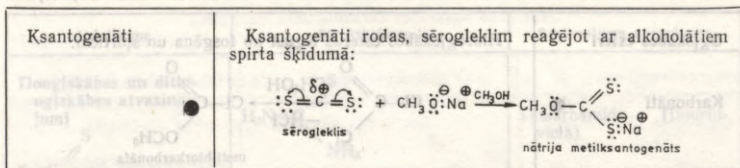
14.14. tabula

Oglskābes atvasinājumu iegūšanas metodes

<p>Oglskābes hloranhidrīdi</p> <p>●</p> <p>●</p>	<p>Oglskābes dihloranhidrīdu — fosgēnu iegūst no oglekļa(II) oksīda un hlorā saules gaismā:</p> $\text{CO} + \text{Cl}_2 \xrightarrow{h\nu, \approx 150^\circ\text{C}} \begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{Cl}-\text{C} \\ \backslash \\ \text{Cl} \end{array}$ <p>fosgēns</p> <p>Fosgēnam reaģējot ar ūdeni, veidojas hloroglskābe</p> $\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{Cl}-\text{C} \\ \backslash \\ \text{Cl} \end{array} \xrightarrow[\text{-HCl}]{\text{H}_2\text{O}} \begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{HO}-\text{C} \\ \backslash \\ \text{Cl} \end{array}$ <p>hloroglskābe (nestabils savienojums)</p>
---	--

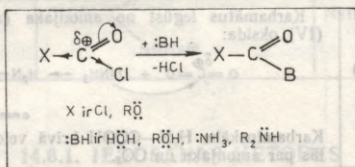


<p>Ogļskābes esteri</p> <p>Karbonāti</p>	<p>Hlorogļskābes esterus iegūst no fosgēna un spirtiem:</p> $\text{Cl}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{Cl} \end{array} \xrightarrow[\text{-HCl}]{\text{CH}_3\text{OH}} \text{Cl}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OCH}_3 \end{array}$ <p>metilhlor karbonāts</p> <p>-HCl ↓ + CH₃OH</p> $\text{CH}_3\text{O}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OCH}_3 \end{array}$ <p>dimetilkarbonāts</p>
<p>Ogļskābes amīdi</p> <p>Karbamāti</p>	<p>Karbamātus iegūst no amonjaka (amīniem) un oglekļa (IV) oksīda:</p> $\text{O}=\overset{\delta \oplus}{\text{C}}=\text{O} + 2:\text{NH}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{N}-\overset{\ominus}{\text{C}} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \overset{\oplus}{\text{NH}_4}$ <p>amonija karbamāts</p> <p>Karbamīnskābe H₂N-COOH brīvā veidā nav stabila: sadalās par amonjaku un CO₂.</p>
<p>Uretāni</p>	<p>Uretānus iegūst no hlorogļskābes esteriem:</p> $\text{Cl}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array} \xrightarrow[\text{-NH}_4^+\text{Cl}^-]{2:\text{NH}_3} \text{H}_2\text{N}-\overset{\ominus}{\text{C}} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$ <p>karbamīnskābes etilēsteris (etiluretāns)</p>
<p>Karbamīdi</p> <p>(1)</p> <p>(2)</p> <p>(3)</p>	<p>Urīnvielu iegūst no amonjaka un CO₂ (1) vai fosgēna (2), vai arī no cianamīda (3):</p> $\text{O}=\overset{\delta \oplus}{\text{C}}=\text{O} + 2:\text{NH}_3 \xrightarrow[\text{-H}_2\text{O}]{\approx 150^\circ\text{C}, 50 \text{ atm.}} \text{H}_2\text{N}-\overset{\ominus}{\text{C}} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{-NH}_2$ $\text{O}=\overset{\ominus}{\text{C}} \begin{array}{l} \text{Cl} \\ \diagup \\ \text{Cl} \end{array} + 4:\text{NH}_3 \xrightarrow[\text{-2NH}_4\text{Cl}]{\text{...}} \text{H}_2\text{N}-\overset{\ominus}{\text{C}} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{-NH}_2$ <p>cianamīds</p> <p>urīnviela</p>
<p>Tioogļskābes un dītoogļskābes atvasinājumi</p> <p>Tiokarbamīdi</p>	<p>Tiourīnvielu iegūst, karsējot amonija rodanīdu, vai arī cianamīdam reaģējot ar sērūdeņradi:</p> $\text{H}_2\text{N}-\overset{\oplus}{\text{N}}\text{SCN} \xrightarrow{\approx 150^\circ\text{C.}} \text{H}_2\text{N}-\overset{\ominus}{\text{C}} \begin{array}{l} \text{S} \\ \parallel \\ \text{NH}_2 \end{array}$ <p>amonija rodanīds</p> <p>tiourīnviela</p>



14.6.2. FIZIKĀLĀS UN ĶĪMISKĀS ĪPAŠĪBAS

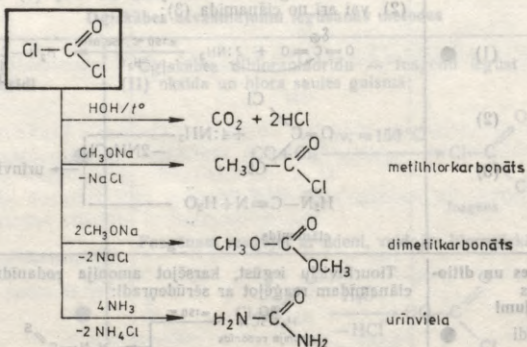
Ogļskābes hloranhidrīdi un hlorogļskābes esteri ir bezkrāsas savienojumi (sk. 14.15. tab.), kas labi šķīst organiskajos šķīdinātājos.



14.25. att. Hlorogļskābes atvasinājumu reakcijas ar nukleofilajiem reaģentiem.

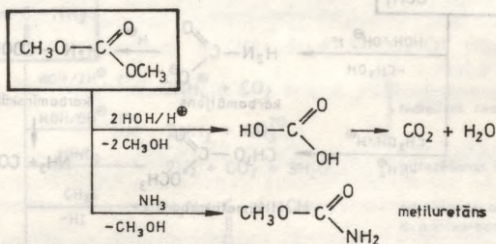
Hlorogļskābes esteri reaģē ar nukleofilajiem reaģentiem (sk. 14.25. att.).

Ogļskābes hloranhidrīdu reaģētspēju raksturo, piemēram, fosģēna reakcijas. Fosģēns īpaši aktīvi reaģē ar nukleofilajiem reaģentiem.



Ogļskābes esteri ir bezkrāsas šķīdumi, kas labi šķīst organiskajos šķīdinātājos.

Ogļskābes esteriem raksturīgas tās pašas ķīmiskās īpašības, kas karbonskābju esteriem.

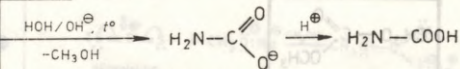
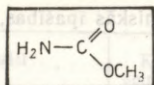


14.15. tabula

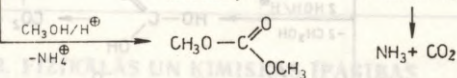
Ogļskābes atvasinājumu fizikālās konstantes

Formula	Nosaukums	Kuš. temp., °C	Virš. temp., °C	Bliivums, d_4^{20}
$\text{Cl}-\text{C}(=\text{O})-\text{Cl}$	Fosgēns	-118	8,3	1,392 (19 °C)
$\text{Cl}-\text{C}(=\text{O})-\text{OCH}_3$	Metilhlorkarbonāts	—	71,4	1,236 (15 °C)
$\text{CH}_3\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{OCH}_3$	Dimetilkarbonāts	0,5	91	1,0694
$\text{H}_2\text{N}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}_2$	Urīnviela	132,7	sad.	1,335
$\text{H}_2\text{N}-\text{C}(=\text{O})-\text{OCH}_3$	Metilkarbamāts (metiluretāns)	54	177	1,136 (50 °C)
$\text{H}_2\text{N}-\text{C}(=\text{NH})-\text{NH}_2$	Guanidīns	50	—	—
$\text{H}_2\text{N}-\text{C}(=\text{S})-\text{NH}_2$	Tiourīnviela	180	—	—

Ogļskābes amīdi. Uretāni (karbamīnskābes esteri) ir bezkrāsas kristāliskas vielas, kas vāji šķīst ūdenī, bet labi — spirtā un ēterī. Uretāniem raksturīgas karbonskābju esteri un amīdu reakcijas.



karbamātijons karbamīnskābe

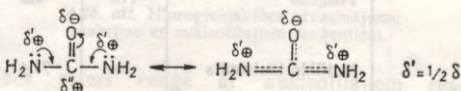


dimetilkarbonāts



Urinviela ir bezkrāsas kristāliska viela. Labi šķīst ūdenī, slikti spirtā, nešķīst ēterī. Urinvielai raksturīgas amīdu reakcijas. Urinviela ir vāja bāze: ūdens šķīdumiem ir neitrāla reakcija.

Urinvielas molekula pastāv slāpekļa atomu nedalīto elektronu pāru mijiedarbība ar karbonylgrupas π elektroniem. Konjugācijas rezultātā elektronu blīvums uz slāpekļa atomiem samazinās un sadalās visā molekulā.

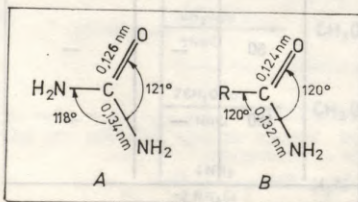


Urinvielas molekula ir plakana un simetriska. Valences leņķis starp atomiem O—C—N un saišu garumu tuvi karbonskābes amīdiem (sk. 14.26. att.).

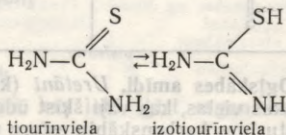
Urinvielai raksturīgas karbonskābju amīdu reakcijas (sk. 14.4. shēmu).

Tioogļskābes un ditioogļskābes atvasinājumi. *Tiourinviela* — bezkrāsas kristāliska viela, kas slikti šķīst ūdenī un spirtā.

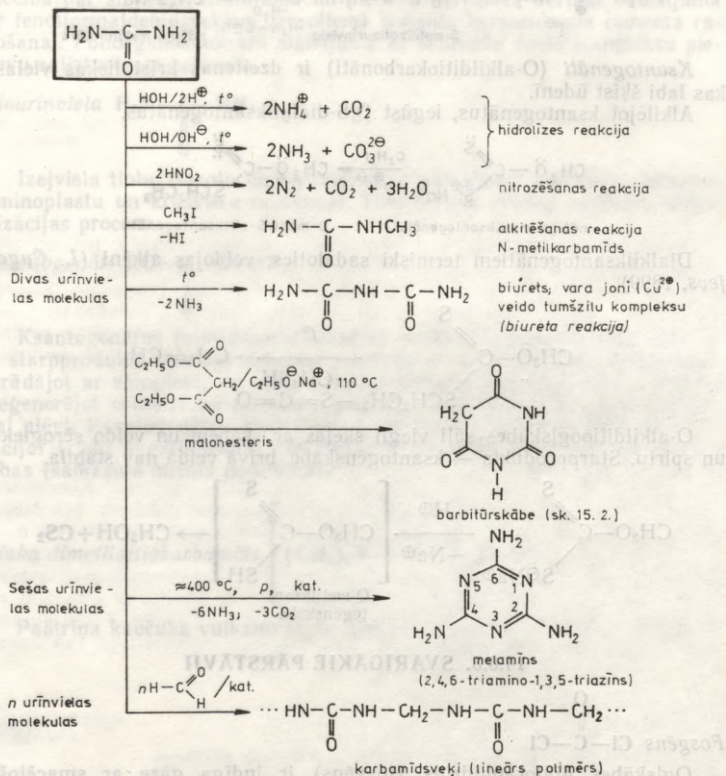
Slāpekļa atomu nedalīto elektronu pāru mijiedarbība ar saites C=S π elektroniem lielāka nekā urinvielas molekulā. *Tiourinviela* veido divas tautomērās formas



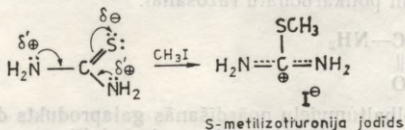
14.26. att. C—O un C—N saišu garumi urinvielas (A) un karbonskābes amīda (B) molekulā.



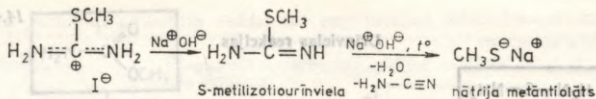
Urīnvielas reakcijas



Alkilējot tiourīnvielu, iedarbības centrs ir sēra atoms:

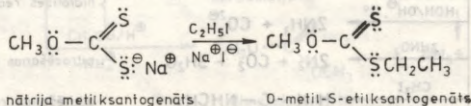


Izotiuronija sāļi ar sārnu viegli sadalās, veidojot tiolātus un ciānamīdu.

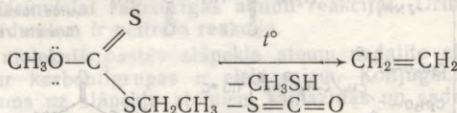


Ksantogenāti (O-alkilditiokarbonāti) ir dzeltenas kristāiskas vielas, kas labi šķīst ūdenī.

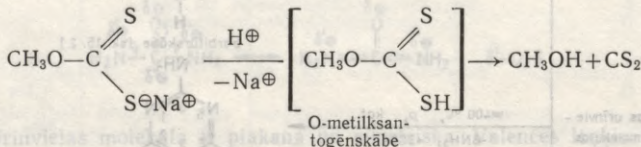
Alkilējot ksantogenātus, iegūst O,S-dialkilksantogenātus.



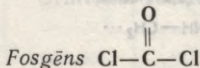
Dialkilksantogenātiem termiski sadaloties, veidojas alkēni (*L. Cuga-jevs*, 1899).



O-alkilditiooglskābes sāļi viegli šķeļas ar skābēm un veido sēroglekli un spirtu. Starpprodukts — ksantogēnskābe brīvā veidā nav stabila.

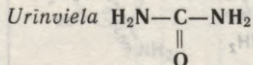


14.6.3. SVARIGĀKIE PĀRSTĀVJI



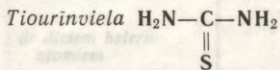
Oglskābes dihloranhidrīds (fosgēns) ir indīga gāze ar smacējošu iedarbību — izraisa plaušu tūsku.

Izejviela organiskajā sintēzē krāsvielu, urīnvielas, hloroglskābes esteri, izocianātu un polikarbonātu ražošanai.

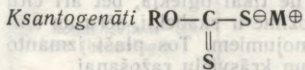


Urīnviela ir olbaltumvielu noārdīšanās galaprodukts daudzu dzīvnieku un cilvēka organismā. Urīnvielu pirmoreiz izdalīja no urīna 1773. gadā. Kā jau zināms, F. Vēlers 1828. gadā to sintezēja no amonija cianāta. Mūsdienās urīnvielu ražo no NH_3 un CO_2 .

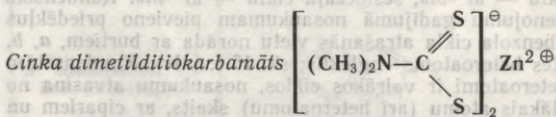
Urīnvielu lielos daudzumos izmanto organiskajā sintēzē aminoplastu, ārstniecisko preparātu, melamina un herbicīdu ražošanai. Lieto lauksaimniecībā par slāpekļa mēslojumu un piedevu dzīvnieku barībai. Maisījumā ar fenolformaldehīdsveķiem (rezolēm) izmanto bezsarukuma cementa ražošanai. Poliorganosiloksāni maisījumā ar urīnvielu veido kompleksu piedevu salizturīgam betonam.



Izejviela tiolu, tiazolu un pirimidīna atvasinājumu iegūšanai. Izmanto aminoplastu un krāsvielu ražošanai. Tiourīnviela veicina kaučuka vulkanizācijas procesu.


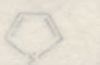

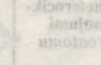


Ksantogenātus (alkilditiokarbonātus) izmanto organiskajā sintēzē. Tie ir starpprodukti viskozes zīda vai celofāna plēves ražošanai; celulozi apstrādājot ar sēroglekli un sārmu, iegūst šķīstošu celulozes ksantogenātu. Reģenerējot celulozi no celulozes ksantogenāta, iegūst mākslīgo šķiedru vai plēvi. Ksantogenātus ($\text{R} \leq \text{C}_{10}\text{H}_{22}$) izmanto krāsaino metālu rūdu flotācijai (rūdu bagātināšanas metode). Uzlabo ziežuļu eksploatācijas īpašības (samazina metāla nodilumu).



Pāātrina kaučuka vulkanizāciju. Efektīvs līdzeklis pret augu slimībām.

Svārtāko heterocīklisko savienojumu iedabjums un nomenklatūra

Svārtāko heterocīklisko savienojumu iedabjums un nomenklatūra		Iedabjums	
	tiurīns (tiurīns)		pirolols (pirolols)
	imidazols (imidazols)		piridīns (piridīns)

15. HETEROCIKLISKIE SAVIENOJUMI




Heterociklisko savienojumu ciklu veido ne tikai oglekļa, bet arī citu elementu atomi (heteroatom). Svarīgākā nozīme ir skabekļi, sēru un slāpekli saturošajiem heterocikliskajiem savienojumiem. Tos plaši izmanto medicīnisko preparātu, sintētisko polimēru un krāsvielu ražošanai.

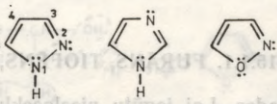
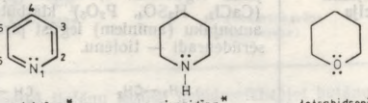

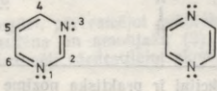
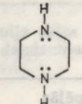
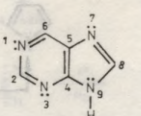
Daudziem heterocikliskajiem savienojumiem ir liela bioloģiska nozīme organismu dzīvības procesos (fermenti, vitamīni, nukleīnskābes, bioloģiskās krāsvielas — hlorofils, hemīns).

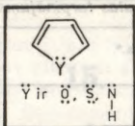
Heterocikliskajiem savienojumiem saglabājušies arī triviālie nosaukumi. Heteroatomu var arī norādīt ar speciāliem priedēkļiem (O — oksa, S — tia, N — aza, Si — sila). Cikla lielumu norāda ar izskaņu, piemēram, trislocekļu ciklu — ar izskaņu *-irins*, četrlocekļu ciklu — ar *-ets*, pieclocekļu ciklu — ar *-ols*, sešlocekļu ciklu — ar *-ins*. Kondensēto heterociklisko savienojumu gadījumā nosaukumam pievieno priedēkļus *benz-* vai *dibenz-*, benzola cikla atrašanās vietu norāda ar burtiem, *a, b, c...* (sākot no saites heteroatoms—ogleklis; sk. 15.1. tab.). Kondensētām sistēmām, kurās heteroatomu ir vairākos ciklos, nosaukumu atvasina no cikla, kuram ir lielākais atomu (arī heteroatomu) skaits, ar cipariem un burtiem norādot kopīgos, ciklu veidojošos atomus un saites. Cikla atomus numurē, sākot no heteroatoma. Ja ciklā ir dažādi heteroatomu, tad numurē, sākot šādā secībā: O, S, N, Si.

15.1. tabula

Svarīgāko heterociklisko savienojumu iedalījums un nomenklatūra

Iedalījums	Strukturformula. Triviālais nosaukums.* Sistemātiskā nomenklatūra
Pieclocekļu heterocikliskie savienojumi ar vienu heteroatomu	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p>furāns* (oksoles) oksciklopentadiēns</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>tiofēns (tioles) tiaciklopentadiēns</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>pirols* (azols) azociklopentadiēns</p> </div> </div>

Iedalījums	Strukturformula. Triviālais nosaukums.* Sistemātiskā nomenklatūra	
<p>ar diviem heteroatomiem</p> <p>ar kondensētiem cikliem (benzologi)</p>	 <p>pirazols 1,2-diazols</p> <p>imidazols 1,3-diazols</p> <p>1,2-oksazols [zināms arī 1,3-oksazols]</p> <p>1,2-tiazols [zināms arī 1,3-tiazols]</p>	<p>•• ir</p> <p>•• NH indolā, benzpirolā benzotiofēnā benzofurānā</p>
<p>Sešlocekļu heterocikliskie savienojumi ar vienu heteroatomu</p> <p>ar kondensētiem cikliem (benzologi)</p>	 <p>piridīns*</p> <p>piperidīns*</p> <p>tetrahidropirāns*</p>	 <p>hinalīns* benzo [b] piridīns</p> <p>izehinīns* benzo [c] piridīns.</p>
<p>ar diviem heteroatomiem</p>	 <p>pirimidīns* 1,3-diazīns</p> <p>pirazīns* 1,4-diazīns</p>	 <p>piperazīns* heksahidropirazīns</p>
<p>Heterocikliskās kondensētās sistēmas</p>	 <p>purīns imidazo [4,5-e] pirimidīns</p>	



15.1. PIECLOCEKĻU HETEROCIKLISKIE SAVIENOJUMI

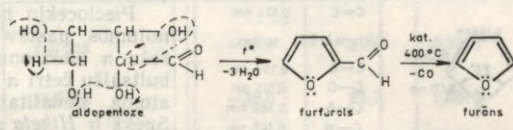
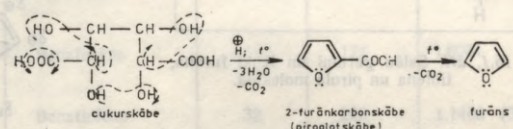
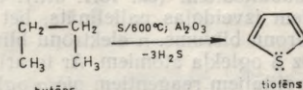
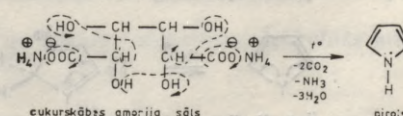
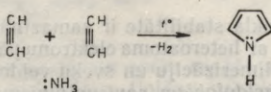
15.1.1. FURĀNS, TIOFĒNS, PIROLS

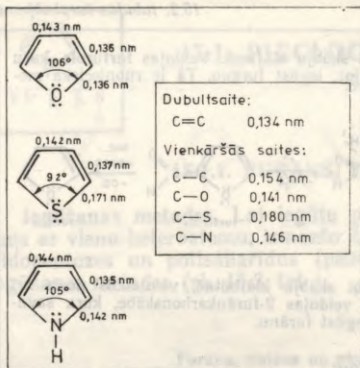
Iegūšanas metodes. Lai iegūtu pieclocēkļu heterocikliskos savienojumus ar vienu heteroatomu, izmanto dabas produktus — akmeņogļu darvu, aldopentozes un polisaharīdus (pentozānus). Plaši lieto arī sintētiskās iegūšanas metodes (sk. 15.2. tab.).

15.2. tabula

Furāna, tiofēna un pirola iegūšanas metodes

<p>1,4-dikarbonil-savienojumu ciklizācija</p>	<p>Tā ir vispārīga metode pieclocēkļu heterociklisko savienojumu iegūšanai. 1,4-dikarbonilsavienojumi dehidratējošu vielu (CaCl_2, H_2SO_4, P_2O_5) klātbūtnē veido furānu. Reakcijā ar amonjaku (amīniem) iegūst pirolu vai tā atvasinājumus, bet ar sērūdeņradi — tiofēnu.</p> $ \begin{array}{ccc} \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{R}-\text{C} \quad \text{C}-\text{R} \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array} & \rightleftharpoons & \begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH} \\ \quad \\ \text{R}-\text{C} \quad \text{C}-\text{R} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array} \\ \text{1,4-dikarbonilsa-} & & \text{dienelforma} \\ \text{vienojums} & & \end{array} $ <p>↓ $-\text{H}_2\text{O}$ / $+\text{NH}_3$ ↓ $-\text{H}_2\text{O}$ ↓ $-\text{H}_2\text{O}$ / $+\text{H}_2\text{S} / \text{H}^+$</p>
<p>Savstarpējās furāna, tiofēna un pirola pārveības (J. Jurjevs, 1936)</p>	<p>Reakcijai ir praktiska nozīme tiofēna un pirola iegūšanai no furāna.</p> <p>katalizators Al_2O_3, 2° 400—450 °C</p>

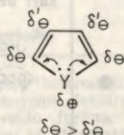
<p>Furāna iegūšana</p> <p>Aldopentozes ciklizēšana</p> <p>Cukurskābes ciklizēšana</p>	<p>Aldopentozes ciklizē skābju klātienē. Veidojas furfurols, kuru katalītiski dekarbonilējot, iegūst furānu. Tā ir rūpnieciska metode.</p> <p>Ciklizējot cukurskābi skābju klātbūtnē, vienlaikus noris arī dekarboksilēšanās un veidojas 2-furānkarbonskābe, kuru savukārt dekarboksilējot, iegūst furānu.</p> <p>1. Rūpniecībā tiofēnu iegūst, dehidrociklizējot butānu ar sērū.</p> <p>2. Iegūst no akmeņogļu darvas kopā ar benzolu. Apstrādājot maisījumu ar koncentrētu sērskābi, veidojas 2-tiofēnsulfoskābe, no kuras iegūst tīru tiofēnu.</p> <p>Pirola iegūšana</p> <p>Pirolu iegūst, pārtaicējot cukurskābju amonija sāļus (1) vai arī no acetilēna un amonjaka (2). Nelielos daudzumos pirolu iegūst, frakcionēti pārdestilējot akmeņogļu darvu.</p>
	<p>  </p> <p>  </p>
	<p>  </p> <p>  </p> <p>  </p>



15.1. att. Saišu garumi un leņķi furānā, tiofēnā un pirola molekulā.

Fizikālās īpašības. Vienkāršākie pieclocēkļu heterocikliskie savienojumi ir šķidrums (sk. 15.3. tab.). Furānam, tiofēnam un pirolam ir patikama smarža.

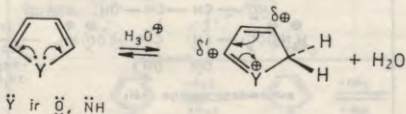
Pieclocēkļu heterocikliskos savienojumos pastāv cikliska konjugēta sešu π elektronu sistēma: divu dubultsaīšu četri π elektroni un heteroatoma nedalītais elektronu pāris. Spēkā ir *Hikeļa* sistēmas stabilitātes likums: stabila ir tāda cikliska, plānāra π elektronu sistēma, kas satur $(4n+2)$ π elektronus ($n=0, 1, 2, \dots$).



Cikla π elektronu mijiedarbības rezultātā veidojas konjugēta sistēma un saišu garumi izlīdzinās. Tās ir īsākas par vienkāršajām saitēm, bet garākas par dubultsaitēm (sk. 15.1. att.). Šis mijiedarbības rezultātā uz oglekļa atomiem izveidojas palielināts, bet uz heteroatoma nedaudz samazināts elektronu blīvums. π elektronu blīvums uz α oglekļa atomiem ir lielāks nekā uz β oglekļa atomiem. Ar to arī izskaidrojama cikla reakcijas spēja ar elektrofilajiem reagentiem pie α oglekļa atomiem.

No pieclocēkļu heterocikliskām sistēmām visstabilākā ir tiofēna sistēma, kura arī pēc īpašībām vistuvāka benzolam. Furāna sistēma ir visnestabilākā, jo skābekļa atoma lielā elektronegativitāte nosaka elektronu pāra nepilnīgu piedalīšanos molekulāro orbitāļu veidošanā (sēra un oglekļa atomu elektronegativitātes vienādas — 2,5, skābeklim — 3,5).

Ķīmiskās īpašības. Furāns, tiofēns un pirols ar stiprām skābēm protonējas. Visgrūtāk protons pievienojas tiofēnam. Protonējoties pirolam un furānam, protons pievienojas α oglekļa atomam.

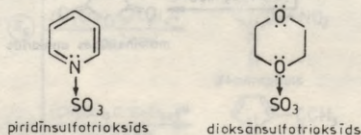


Protonēta cikla stabilitāte ir samazināta, jo tiek izjaukta cikliskā konjugētā sistēma ar heteroatoma elektronu pāri. Tāpēc reakcijas ar minerālskābēm izraisa polimerizāciju un sveķu veidošanos. Furānu, tiofēnu un pirolu pieskaita pie *acidofobiem* savienojumiem, t. i., tādiem, kas «baidās» no skābēm. Tiofēns ir vismazāk acidofobs, un to var tieši sulfurēt, nitrēt un

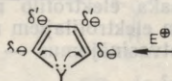
Pieclocēkļu heterociklisko savienojumu fizikālās konstantes

Formula	Nosaukums	Kuš. temp., °C	Virš. temp., °C	Blīvums, d_4^{20}
	Furāns	-85,6	31,4	0,9366
	Tiofēns	-38,3	84,1	1,0644
	Pirols	-18,5	130	0,948
	Furfuols	-36,5	162	1,1598
	Benzfurāns	-18	174	1,0931
	Benztiofēns	32	222	1,1486 (36°)
	Indols	52	253	1,220

hlorēt. Furānu un pirolu sulfurē ar piridīnsulfotrioksīdu vai dioksānsulfotrioksīdu, bet nitrēšanu var veikt tikai ar acetilnitrātu:

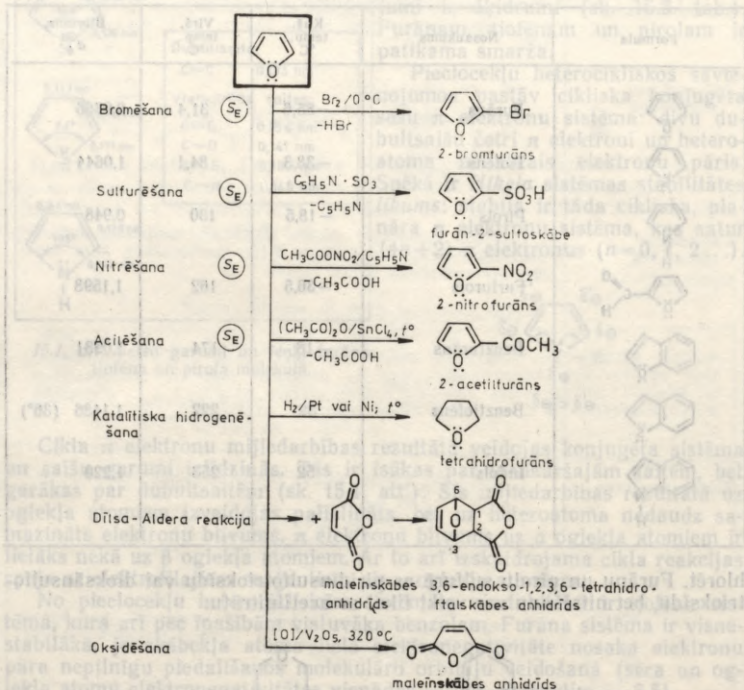


Furānam, tiofēnam un pirolam raksturīgas elektrofilās aizvietošanās reakcijas (S_E) α stāvoklī:



Pieclocēkļu heterociklisko savienojumu spēju reaģēt ar elektrofilajiem reaģentiem raksturo reakcijas ar furānu, tiofēnu un pirolu (sk. 15.1.—15.3. shēmu).

Furāna reakcijas



Furāna nepiesātinātais (1,3-diēna) raksturs (atšķirībā no tiofēna un pirola) izpaužas reakcijās ar dienofiliem, piemēram, maleīnskābes anhidrīdu. Tiofēns un pirols diēnu sintēzes produktus neveido.

Pirola acidofobitāte nosaka elektrofilo reagentu izvēli (analogiski furāna reakcijām). Ar vājiem elektrofilajiem reagentiem, piemēram, jodu, pirols viegli veido tetrajodatvasinājumus — jodolu — spēcīgu antiseptisku līdzekli.

Pirols ir ļoti vāja skābe: nātrija vai kālija sāļus var iegūt reakcijās ar metāliem, sārmiem vai alkoholātiem. Pirola aciditāte ir daudz vājāka nekā fenoliem (tuva alkanoliem): $K_a \text{CH}_3\text{OH} \approx 10^{-17}$, $K_a \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \approx 10^{-18}$, $K_a \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} \approx 10^{-10}$, $K_a \text{pirols} \approx 10^{-15}$.

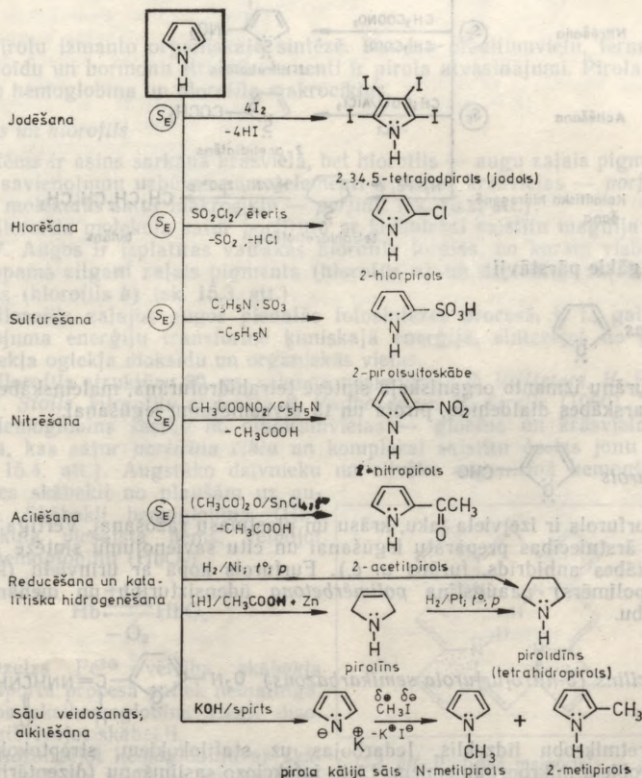
Tiofēna reakcijas ar elektrofilajiem reagentiem noris ievērojami vieglāk nekā ar benzolu. Tiofēna cikla stabilitāte saglabājas hlōrēšanas un sulfurēšanas un Fridela—Kraftsa reakcijā, klātesot $AlCl_3$.

Tiofēna halogēnēšanai izmanto hlōru un bromu. Halogēnējot zemā temperatūrā, var iegūt monohalogēntiofēnu vai polihalogēntiofēnu.

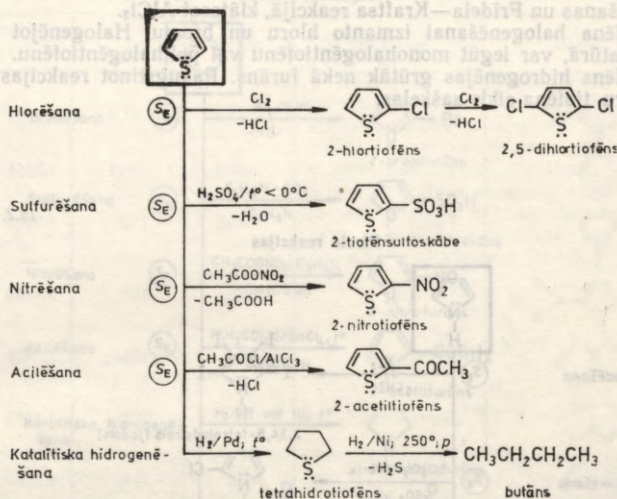
Tiofēns hidroģenējas grūtāk nekā furāns. Paaugstinot reakcijas temperatūru, tiofēna cikls sašķeļas.

15.2. shēma

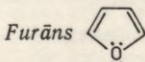
Pirola reakcijas



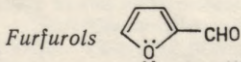
Tiofēna reakcijas



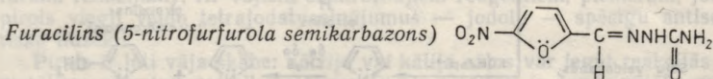
Svarīgākie pārstāvji



Furānu izmanto organiskajā sintēzē tetrahidrofurāna, maleīnskābes un dzintarskābes dialdehīdu, pirola un tā atvasinājumu iegūšanai.

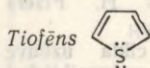


Furfuols ir izejviela laku, krāsu un plastmasu ražošanai. Vērtīga izejviela ārstniecības preparātu iegūšanai un citu savienojumu sintēzē (maleīnskābes anhidrīds, furāns u. c.). Furfuols kopā ar urīnvielu (karbamīdopolimērs) paaugstina *polimērbetona* ūdensizturību un mehānisko stiprību.

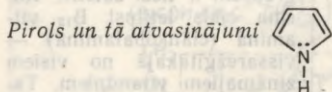


Pretmikrobu līdzeklis. Iedarbojas uz stafilokokiem, streptokokiem, anaerobiem mikroorganismiem. Lieto infekciozo saslimšanu (dizentērijas),

apdegumu un iekaisumu brūču ārstēšanai, kā arī ķirurģijā. Furacilina un daudzu citu nitrofurāna grupas medikamentu sintēzes metodes izstrādātas mūsu republikas Organiskās sintēzes institūtā.



Tiofēnu izmanto organiskajā sintēzē. Izejviela farmaceitisko preparātu un polimēru ražošanai.



Pirolu izmanto organiskajā sintēzē. Daudzu olbaltumvielu, fermentu, alkaloīdu un hormonu struktūrelementi ir pirola atvasinājumi. Pirola cikli veido hemoglobīna un hlorofila makrociklus.

Hēms un hlorofīls

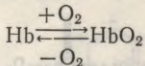
Hēms ir asins sarkanā krāsviela, bet hlorofīls — augu zaļais pigments. Abu savienojumu uzbūves pamatelementi ir dabas krāsvielas — *porfirīni*, kuru molekulas satur makrociklu — *porfīnu* (sk. 15.2. att.).

Hlorofila molekula satur porfirīnu ar kompleksi saistītu magnija jonu Mg^{2+} . Augos ir izplatītas vairākas hlorofila formas, no kurām visbiežāk sastopams zilgani zaļais pigments (hlorofīls *a*) un dzeltenīgi zaļais pigments (hlorofīls *b*) (sk. 15.3. att.).

Hlorofīls zaļajos augos piedalās fotosintēzes procesā, t. i., gaismas starojuma enerģiju transformē ķīmiskajā enerģijā, sintezējot no gaisa skābekļa oglekļa dioksīdu un organiskās vielas.

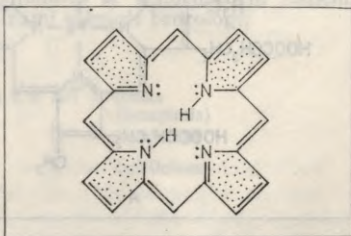
Hlorofila struktūru 20. gs. sākumā noskaidroja R. Vilšteters, H. Fišers un A. Stolls. Hlorofīlu sintezēja R. Vudvords un M. Strells (1960).

Hemoglobīns sastāv no olbaltumvielas — globīna un krāsvielas — hēma, kas satur *porfirīna ciklu* un kompleksi saistītu dzelzs jonu Fe^{2+} (sk. 15.4. att.). Augstāko dzīvnieku un cilvēka organismā hemoglobīns pārnes skābekli no plaušām uz audiem. Skābekli hemoglobīna (Hb) molekulā piesaista hēms, veidojot oksihemoglobīnu (HbO_2).

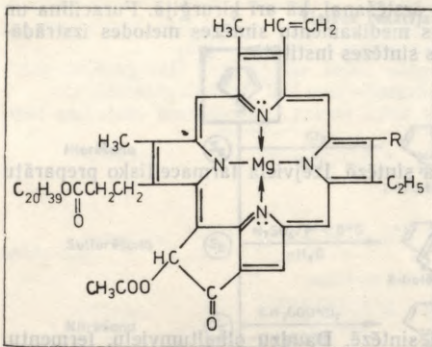


Dzelzs Fe^{2+} vērtība skābekļa transporta procesā paliek nemainīga. Audos oksihemoglobīns viegli disociē, atbrīvojot skābekli.

Hidrolizējot hemoglobīnu ar skābēm, veidojas porfirīna dzelzs kom-

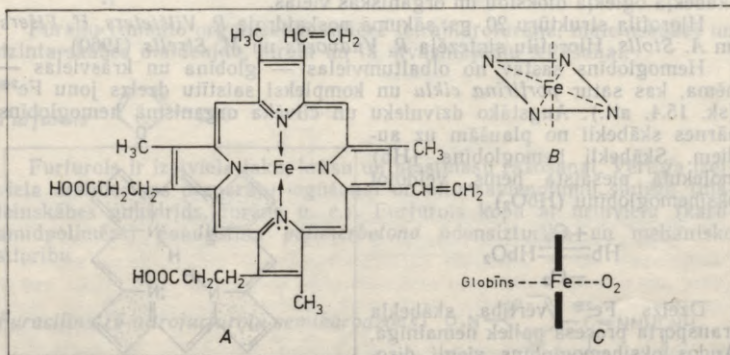


15.2. att. Porfirīna makrocikls — porfīns satur četrus pirola gredzenus.



15.3. att. Hlorofils *a* (R ir CH₃) un hlorofils *b* (R ir CHO).

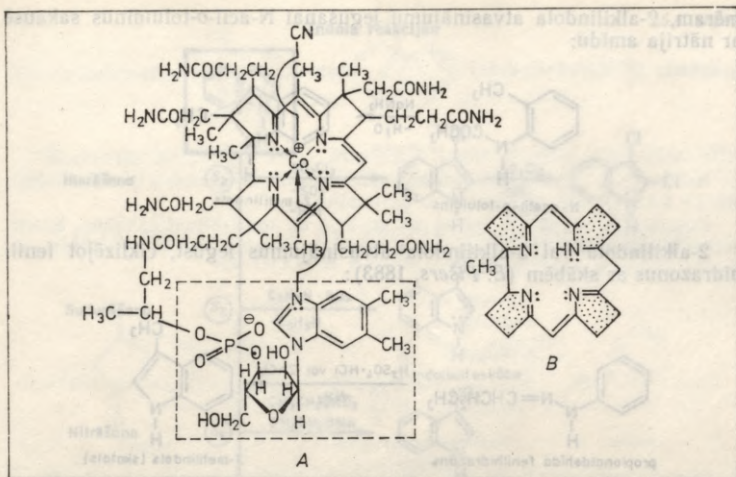
B₁₂ vitamīns — tumšsarkana kristāliska viela — pirmoreiz izolēts no aknām (K. Folkers, E. L. Smits, E. Ricke, 1948). Struktūra noteikta rentģenogrāfiski (D. Kroufuta-Hodžkina, 1956). Vitamīna sintēzi veikuši R. Vudvords un A. Ešenzozers ar līdzstrādniekiem (1960—1971).



15.4. att. Hēms (A). Dzelzs komplekss ar planāru porfirīna molekulu (B). Divas koordinācijas saites, kas vērstas perpendikulāri porfirīna molekulai, saista oļaltumvielū un skābekļa molekulu (C).

pleksais sāls — hemīns ([C₃₄H₃₂O₄N₄Fe]⁺Cl⁻), kura struktūru noskaidrojīs un sintēzi veicīs H. Fišers (1929).

Porfirīna cikla uzbūve līdzīga citai makrocikliskai sistēmai — korīna ciklam, kura molekulā divi pirola gredzeni ir tieši saistīti. Korīna cikls ietilpst B₁₂ vitamīnā (ciānkobalamīnā) — vissarežģītākajā no visiem zināmajiem vitamīniem. Tajā četrus slāpekļa atomus ar koordinācijas saitēm saista kobalta atoms, kurš savukārt saistīts ar ciāngrupu un benzimidazola ciklu — 5,6-dimetilbenzimidazolribonukleotīdu (sk. 15.5. att.).

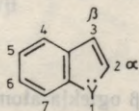


15.5. att. B₁₂ vitamīns (A); korīna cikls (B).

B₁₂ vitamīns ir pretanēmijas līdzeklis, kas nepieciešams šūnu vairošanās un reģenerācijas procesiem. Lieto mazasinības, aknu un nervu slimību ārstēšanai.

15.1.2. KONDENSĒTI PIECLOCEKĻU HETEROCIKLISKIE SAVIENOJUMI AR VIENU HETEROATOMU

Pieclocekļu heterocikliskiem savienojumiem ar kondensētiem cikliem, no kuriem viens ir benzola cikls, atvasināmi sekojoši benzologi:

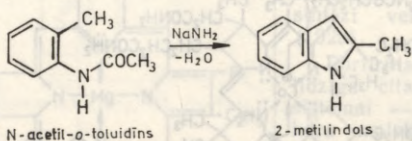


Ja \dot{Y} ir $\ddot{N}H$ — indols
(benzpirols)
 \ddot{O} — benzfurāns
 \ddot{S} — benztiofēns

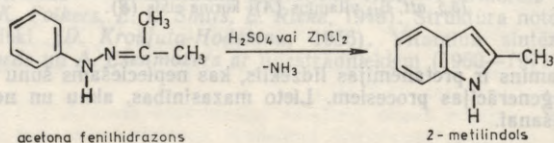
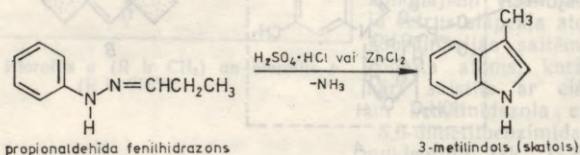
Sikāk apskatīsim indolu.

Indols un tā atvasinājumi. Indols nelielos daudzumos atrodams augu ēteriskās eļļās. To iegūst no akmeņogļu darvas vai sintētiski. Tā, pie-

mēram, 2-alkilindola atvasinājumu iegūšanai N-acil-*o*-toluidīnus sakausē ar nātrija amīdu:

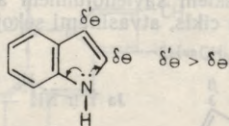


2-alkilindola vai 3-alkilindola atvasinājumus iegūst, ciklizējot fenilhidrazonus ar skābēm (*E. Fišers*, 1883):



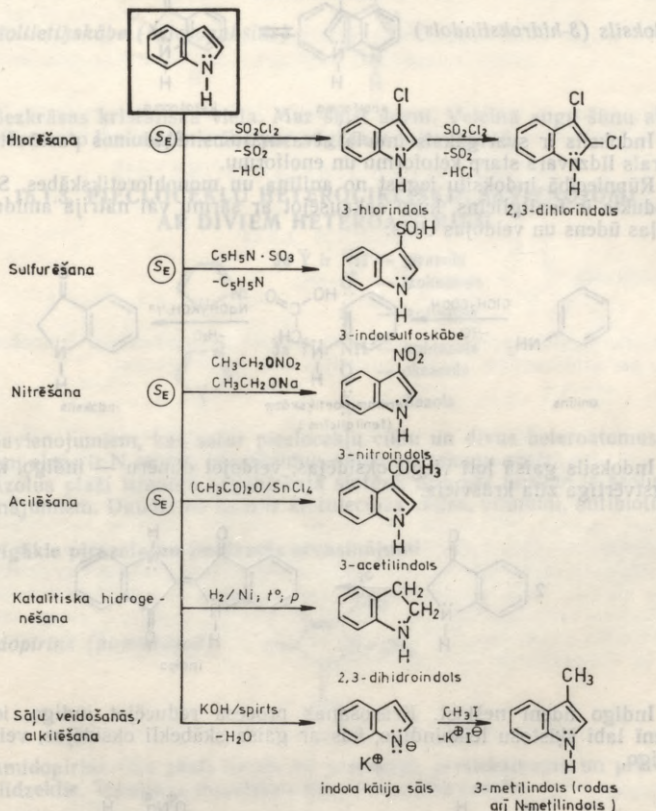
Fizikālās un ķīmiskās īpašības. Indols un tā atvasinājumi ir bezkrāsas kristāliskas vielas (sk. 15.3. tab.).

Indols tāpat kā pirols ir cikliska sistēma, kur konjugācijā piedalās heteroatoma nedalītais elektronu pāris



Vislielākais π elektronu blīvums ir uz β oglekļa atoma.

Indolam mijiedarbojoties ar elektrofilajiem reagentiem, aizvietošanās notiek pie trešā oglekļa atoma (sk. 15.4. shēmu). Indola acidofobitāte traucē realizēt reakcijas ar stipri skābiem elektrofilajiem reagentiem (tiešo nitrēšanu, sulfurēšanu un halogēnēšanu). Indols ir vāja skābe. Reakcijās ar sārmiem vai alkoholātiem veido sāļus.



15.

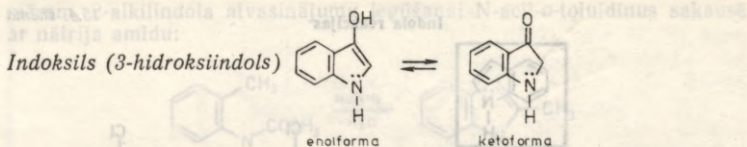
Svarīgākie pārstāvji

Indols



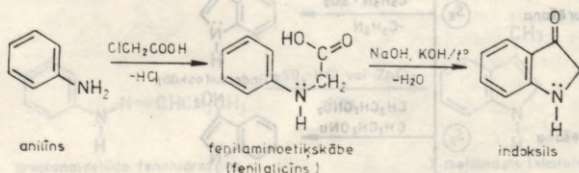
Indols atrodams dabā jasmīnu, pomoranču un balto akāciju eļļā. Nelielā koncentrācijā indola smarža līdzīga jasmīnziedu smaržai. Koncentrētākos šķīdumos un kristāliskā veidā vielai ir nepatīkama smaka.

Indolu plaši izmanto organiskajā sintēzē un parfimērijas rūpniecībā.

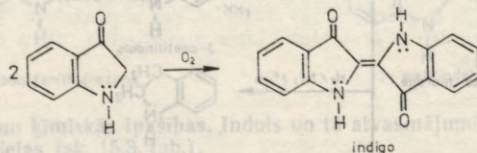


Indoksils ir svarīgākais indola atvasinājums. Šķīdumos pastāv tautomērais līdzsvars starp ketoformu un enolformu.

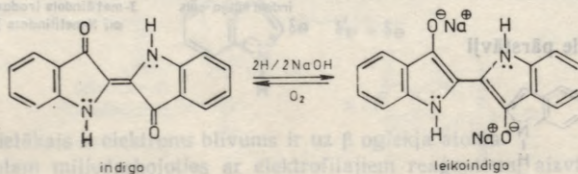
Rūpniecībā indoksilu iegūst no anilīna un monohloreitīkskābes. Starpprodukts ir fenilaminoetiķskābe, kuru sakausējot ar sārmu vai nātrija amīdu, atšķeļas ūdens un veidojas cikls:



Indoksils gaisā ļoti viegli oksidējas, veidojot dimēru — indigo, kas ir augstvērtīga zila krāsviela.

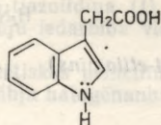


Indigo ūdenī nešķīst. Krāsošanas procesā reducējot indigo, iegūst ūdenī labi šķīstošu leikoindigo, kas ar gaisa skābekli oksidējas, veidojot indigo.



Indigo ir *kubla krāsviela* (nešķīstoša krāsviela, kas ar reducētāju veido šķīstošu savienojumu). Lieto vilnas un kokvilnas audumu krāsošanai. Ļoti labi saistās ar audumu (nenomazgājas un neizbalo).

3-indoliletīškābe (heteroauksīns)



Bezkrāsas kristāliska viela. Maz šķīst ūdenī. Veicina augu šūnu attīstību. Izmanto lauksaimniecībā par augšanas stimulatoru.

15.1.3. PIECLOCEĻU HETEROCIKLISKE SAVIENOJUMI AR DIVIEM HETEROATOMIEM



Ja Y ir $\ddot{\text{N}}\text{H}$ — pirazols
 $\ddot{\text{O}}$ — izoksazols
 $\ddot{\text{S}}$ — izotiazols

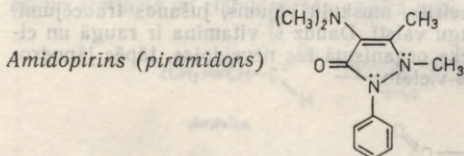


Ja Y ir $\ddot{\text{N}}\text{H}$ — imidazols
 $\ddot{\text{O}}$ — oksazols
 $\ddot{\text{S}}$ — tiazols

Savienojumiem, kas satur pieclocēļu ciklu un divus heteroatomus, no kuriem viens ir N atoms, nosaukumus veido ar izskaņu *azols*.

Azolu plaši izmanto organiskajā sintēzē. Svarīga nozīme ir azolu atvasinājumiem. Daudzi no tiem ir ārstniecības vielas, vitamīni, antibiotikas.

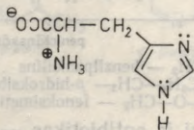
Svarīgākie pirazola un imidazola atvasinājumi



Amidopirīns tika plaši lietots kā pretsāpju, pretiekaisuma un pretbakteriāla līdzeklis. Toksiskās iedarbības dēļ vairs netiek ražots.

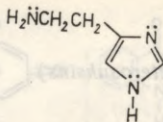
15.

Histidīns (β -(4-imidazolil)-alanīns)



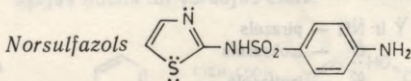
Histidīns ir neaizstājama α -aminoskābe. Ietilpst daudzu olbaltumvielu sastāvā. Histidīns nepieciešams hemoglobīna un citu olbaltumvielu sintēzei. Fermenta dekarboksilāzes ietekmē dekarboksilējas, veidojot bioloģiski aktīvu vielu histamīnu.

Histamīns (β -imidazolil-4-etilamīns)

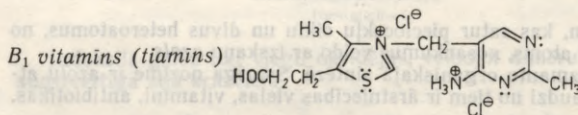


Histamīns ir audu hormons. Piedalās imūnprocesa regulācijā. Histamīna preparātus izmanto medicīnā kuņģa dziedzeru sekrēcijas pastiprināšanai.

Svarīgākie tiazola atvasinājumi

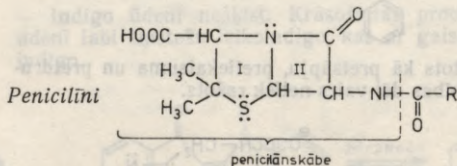


Sulfanilamīdu preparāts. Aizkavē mikrobu augšanu un vairošanos. Lieto par pretmikrobu līdzekli infekcijas slimību ārstēšanai.



Tiamīns dzīvnieku un cilvēka organismā ir svarīga ogļhidrātu vielmaiņas fermenta sastāvdaļa. Tiamīna hipovitaminozes gadījumā visvairāk cieš nervu sistēma: attīstās polineirīts, muskuļu vājums, jušanas traucējumi.

Tiamīns plaši izplatīts augu valstī. Daudz šī vitamīna ir raugā un citos pārtikas produktos. Cilvēka organismā tas neveidojas, tāpēc jānodrošina tā uzņemšana ar barības vielām.



Ja R ir $C_6H_5CH_2$ — benzilpenicilīns
 $p\text{-HOC}_6\text{H}_4\text{-CH}_2$ — *p*-hidroksibenzilpenicilīns
 $C_6H_5\text{-O-CH}_2$ — fenoksimetilpenicilīns u. c.

Penicilīni ir antibiotikas — vielas, kuras izdala īpaši mikroorganismī (raugu un pelējumu sēnītes) kā savu dzīvības procesu vielmaiņas*produktu. Šīs vielas, selektīvi iedarbojoties uz mikroorganismiem, traucē vai pilnīgi pārtrauc to attīstību. Antibiotikas plaši izmanto, lai ārstētu dažādas mikroorganismu izraisītas slimības.

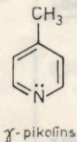
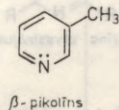
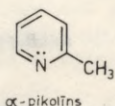
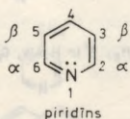
Penicilīnu uzbūves pamatā ir tiazolidīna (I) un β-laktāma (II) kondensēti cikli. Laktāma cikls skābju iedarbībā viegli sašķeļas, un penicilīns zaudē aktivitāti.

Medicīnā izmanto arī pussintētiskos penicilīnus, kurus iegūst no penicilīnskābes sāļiem un karbonskābju halogēnanhidriem.

15.2. SEŠLOCEKĻU HETEROCIKLISKIE SAVIENOJUMI

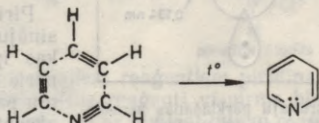
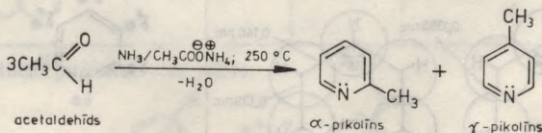
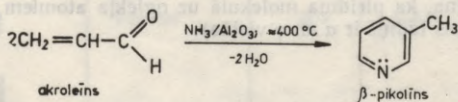


15.2.1. PIRIDINS

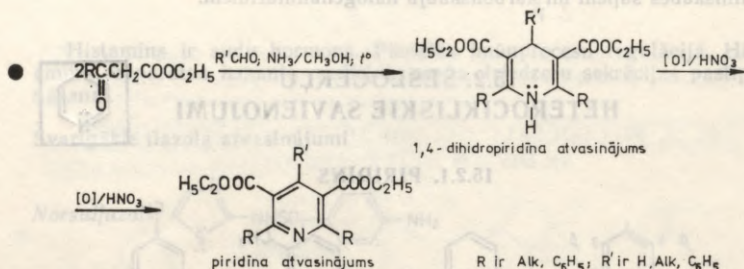


Sešlocekļu heterociklisko savienojumu grupā svarīga nozīme ir slāpekli saturošam heterocikliskajam savienojumam — piridīnam. Piridīna sistēma ietilpst daudzu sintētisko ārstniecības vielu un dabasvielu (vitamīnu un alkaloidu) uzbūves pamatā.

Iegūšanas metodes. Piridīnu iegūst no akmeņogļu darvas (tajā ir ≈0,1% C₅H₅N). Sintētiski piridīnu un tā atvasinājumus iegūst, katalītiski ciklizējot karbonilsavienojumus un amonjaku (A. Čičibabīns, 1906), vai arī no acetilēna un cianūdeņraža augstā temperatūrā:

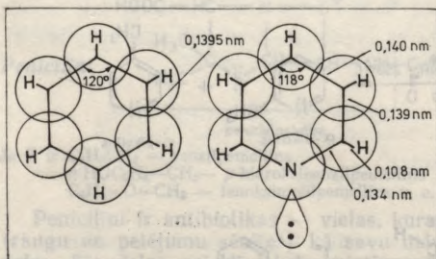


Piridina atvasinājumus iegūst arī, kondensējot β -dikarbonilsavienojumus ar amonjaku un aldehīdiem; kā starpprodukts veidojas 1,4-dihidropiridīns (A. Hančs, 1882):

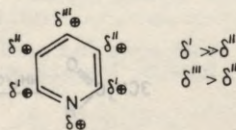


Fizikālās un ķīmiskās īpašības. Piridīns ir bezkrāsas indīgs šķidrums ar nepatīkamu smaržu. Labi šķīst ūdenī un organiskajos šķīdinātājos (sk. 15.4. tab.).

Piridīns pēc uzbūves līdzīgs benzolam. Tāpat kā benzola molekulās arī piridīna molekulās pastāv konjugēta π elektronu sistēma ar izlīdzinātu elektronu blīvumu. Slāpekļa atoma elektronu pāris konjugācijā nepiedalās, tā orbitāles vērstas perpendikulāri π orbitālēm (sk. 15.6. att.). Tā kā slāpeklim ir lielāka elektronegativitāte nekā ogleklim (N 3,0; C 2,5), piridīna molekula ir polāra (dipolmoments $\mu = 2,26$ D) un elektronu blīvums uz α , β un γ oglekļa atomiem samazināts. Molekulāro orbitāļu (MO) aprēķini apstiprina, ka piridīna molekulā uz oglekļa atomiem ir pozitīvi lādiņi (vislielākais lādiņš ir α un γ vietās).












15.6. att. Savstarpējā p orbitāļu pārklāšanās benzola un piridīna molekulā (skats no augšas).

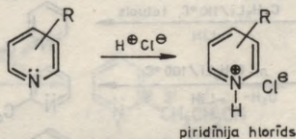


Piridīnam un tā atvasinājumiem piemīt bāziskas īpašības. Elektrondonorie aizvietotāji bāziskumu palielina, bet elektronakceptorie — samazina.

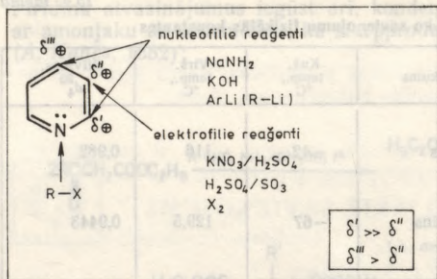
Sešlocekļu heterolītisko savienojumu fizikālās konstantes

Formula	Nosaukums	Kuš. temp., °C	Virš. temp., °C	Blīvums, $\frac{20}{4}$
	Piridīns	-42	116	0,982
	α -pikolīns	-67	129,5	0,9443
	β -pikolīns	-17,7	144	0,9566
	γ -pikolīns	-4,3	145	0,9548
	Hinolīns	-15,6	237	1,095
	Izohinolīns	24	243	1,099
	α -pirons	5	206—209	1,2001
	γ -pirons	32,5	217,7	1,190 (40 °C)
	Hromons	59,0	—	—

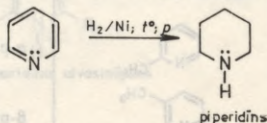
Ar skābēm piridīns veido sāļus:



Reakcijas ar elektrofilajiem reagentiem piridīna gredzenā notiek grūtāk nekā benzolā. Elektrofilie reagenti vispirms bloķē N atomu. Piridīns atšķirībā no benzola reaģē arī ar nukleofilajiem reagentiem (sk. 15.7. att.).



Piridīnu katalitiski hidrogenējot, iegūst piperidīnu, kura bāziskums atbilst otrējo amīnu bāziskumam. Piperidīna cikls ietilpst vairāku alkaloidu struktūrā.

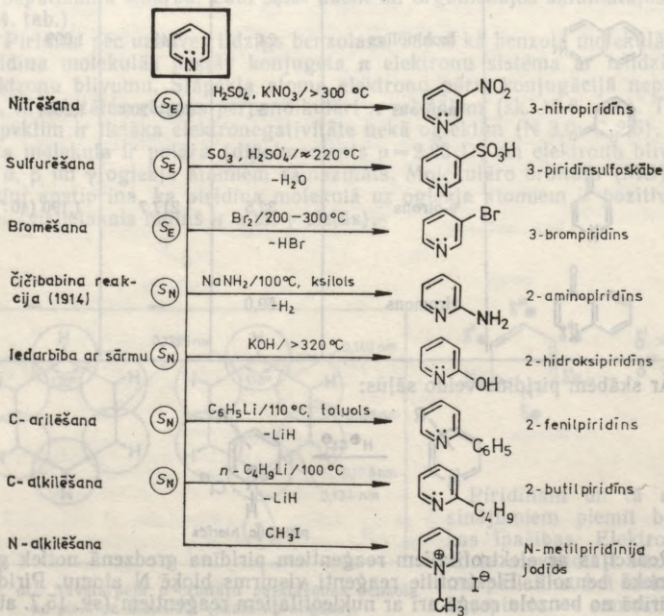


15.7. att. S_E un S_N reakcijas piridīna gredzenā.

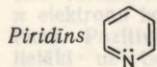
Piridīna reaģētspēju ar elektrofilajiem un nukleofilajiem reaģentiem raksturo aizvietošanas reakcijas, kas parādītas 15.5. shēmā.

15.5. shēma

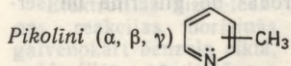
Piridīna reakcijas



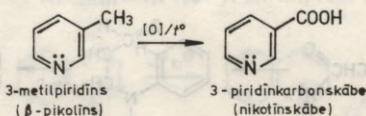
Svarīgākie pārstāvji un atvasinājumi



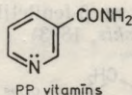
Piridīns ir izejviela ārstniecisko preparātu, krāsvielu, piperidīna un citu savienojumu iegūšanai. Izmanto par šķīdinātāju organiskajā sintēzē.



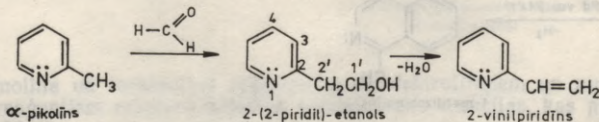
Pikolīnus izmanto ārstniecības preparātu, krāsvielu, piridīnaldehīdu un piridīnkarbonskābju iegūšanai.



Nikotīnskābes amīds (PP* vitamīns) ir antiplagras vitamīns. (Plagras pamatsimptomi ir caureja, dermatīts, garīgo spēju pazeminājums.) PP vitamīns ietilpst prostētiskās grupās, kas šūnā piedalās oksidēšanas procesos.

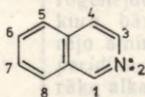
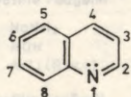


Kondensējot α -pikolīnu ar formaldehīdu un dehidratējot iegūto alkanolu, veidojas 2-vinilpiridīns. Polimerizējot 2-vinilpiridīnu ar butadiēnu-1,3, iegūst sintētisko kaučuku ar specifiskām īpašībām.

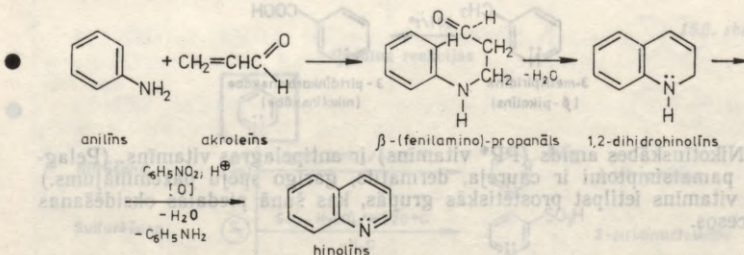
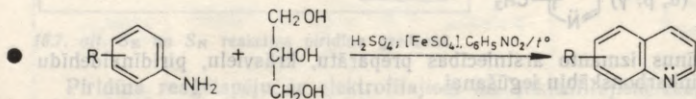


* Saisinājums no diviem angļu valodas vārdiem *pellagra preventing* — novērš pelagru.

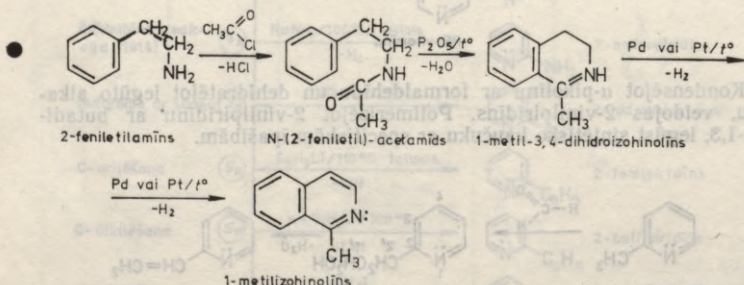
15.2.2. HINOLINS UN IZOHINOLINS



Iegūšanas metodes. Hinolinu un izohinolinu izdala no akmeņogļu darvas. Sintētiski hinolinu iegūst, arilamīna, glicerīna un sērskābes reakcijā (C. Skraups, 1880) dzelzs(II) sulfāta un nitrobenzola klātbūtnē (ar arilamīnu reaģē akroleīns, kas reakcijas vidē rodas no glicerīna un sērskābes):



Izohinolinu sintētiski iegūst no β-feniletilamīna, to acilējot un dehidroģenējot (A. Bišlers, B. Napiraškis, 1893).

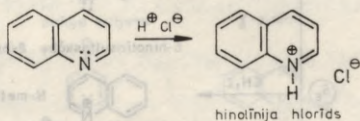


Fizikālās un ķīmiskās īpašības. Hinolīns ir bezkrāsas šķidrums, izohinolīns — kristāliska viela. Savienojumiem piemīt īpatnēja smarža, ūdenī tie praktiski nešķīst (sk. 15.4. tab.).

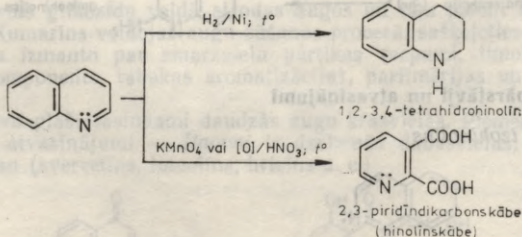
Hinolīna un izohinolīna molekulās ir desmit π elektronu konjugēta sistēma. Pozitīvie lādiņi ir lielāki uz tiem oglekļa atomiem, kuri atrodas piridīna ciklā blakus slāpekļa atomam (hinolīnam — stāvoklī 2, izohinolīnam — stāvoklī 1).

Elektrofilās aizvietošanas reakcijas norisinās galvenokārt benzola ciklā, nukleofilās aizvietošanas reakcijas — piridīna ciklā (sk. 15.8. att.).

Hinolīna un izohinolīna bāziskums ir mazāks nekā piridīnam* ($K_b C_9H_7N = 8,7 \cdot 10^{-10}$; $K_b C_5H_5N = 1,7 \cdot 10^{-9}$). Ar stiprām skābēm veido sāļus:

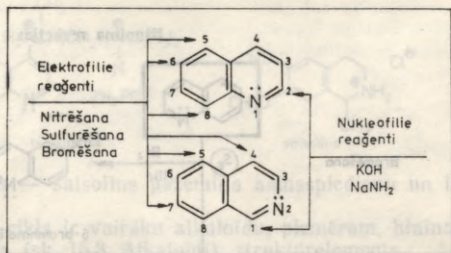


Hinolīnu un izohinolīnu katalitiskajā hidrogenēšanā vispirms reaģē piridīna cikls, bet oksidēšanā — benzola cikls.



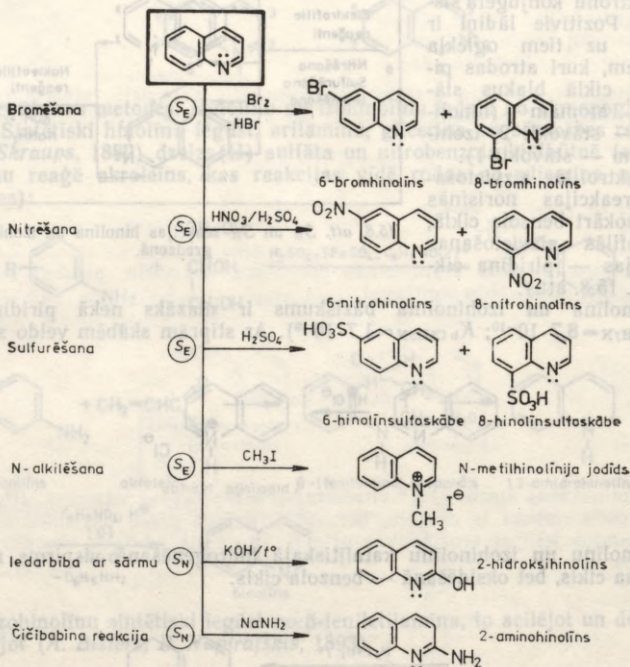
Hinolīna un izohinolīna reaģētspēju ar elektrofilajiem un nukleofilajiem reaģentiem raksturo hinolīna aizvietošanas reakcijas, kas parādītas 15.6. shēmā.

* Aciditātes konstantes $pK_{BH^+} C_9H_7N = 4,94$; $pK_{BH^+} C_5H_5N = 5,23$.



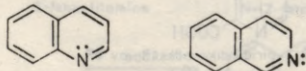
15.8. att. S_E un S_N reakcijas hinolīna un izohinolīna gredzenā.

Hinolīna reakcijas

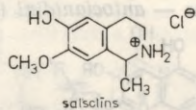
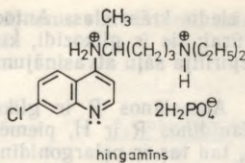
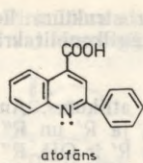


Svarīgākie pārstāvji un atvasinājumi

Hinolīns un izohinolīns



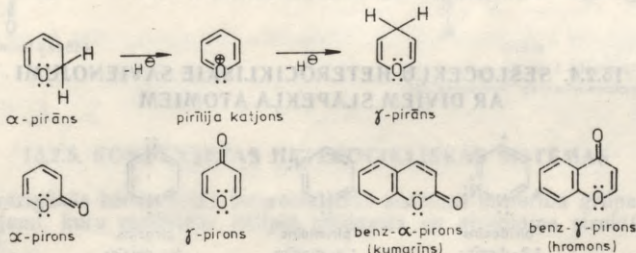
Hinolīnu izmanto par šķīdinātāju organiskajā sintēzē. Hinolīns, izohinolīns un to atvasinājumi ir izejviela bioloģiski aktīvu savienojumu un krāsvielu iegūšanai. Daudzus hinolīna atvasinājumus — piemēram, sovkaīnu (anestezējošs līdzeklis), atofānu (veicina žults un kuņģa sulas sekrēciju), hingamīnu (pretmalārijas līdzeklis) — lieto medicīnas praksē.



Izohinolīna atvasinājums — salsolīns pazemina asinsspiedienu un ir nomierinošs līdzeklis.

Hinolīna un izohinolīna cikls ir vairāku alkaloidu, piemēram, hinīna, papaverīna, morfīna, heroīna (sk. 15.3. Alkaloīdi), struktūrelements.

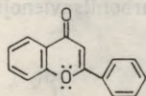
15.2.3. PIRĀNS UN TĀ ATVASINĀJUMI



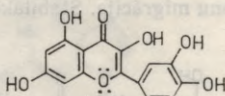
Pirāna skābekļa atvasinājumi — α un γ pironi ir daudzu fizioloģiski aktīvu dabasvielu, augu krāsvielu un smaržvielu struktūrelementi. Ogļhidrātu sešlocekļu cikla apzīmējums — *piranoze* cēlies no nosaukuma *pirāns*.

Kumarīns glikozīdu veidā atrodas augos un tam piemīt svaiga siena smarža. Kumarīns veidojas augu žūšanas procesā, sašķeļoties glikozīdam. Kumarīnu izmanto par smaržvielu pārtikas (cepumi, limonāde, augļu esenču komponents, tabakas aromatizācija), parfimērijas un ziepju rūpniecībā.

Hromoni plaši sastopami daudzās augu krāsvielās. Piemēram, 2-fenilhromona atvasinājumi — *flavoni* ir dzeltenās dabasvielas, kas nosaka ziedu krāsu (kvercetīns, luteolīns, hrizīns u. c.).



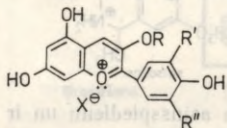
flavons (2-fenilhromons)



kvercetīns

Kvercetīnu izmanto zīda un vilnas audumu krāsošanai. Flavona krāsvielas šķīst spirtā, skābes vai sārna ūdens šķīdumos. Ar dzelzs(III) hlorīdu veido krāsainus kompleksus.

Antociāni ir augļu un ziedu krāsvielas. Antociānu struktūra lielā mērā līdzīga flavonu struktūrai; tie ir glikozīdi, kuros aglikoni ir krāsvielas — *antocianidīni* (benzpirilija sāļu atvasinājumi).



Antociānos R ir glikozes atlikums. Antocianidīnos R ir H, piemēram, ja R' un R'' ir H, tad tas ir pelargonidīns, ja R' ir OH, R'' ir H, — cianidīns, ja R' un R'' ir OH, — delfinidīns.

Svarīgākie antocianidīni ir pelargonidīns, cianidīns un delfinidīns. Šo trīs savienojumu dažādās attiecībās augos nosaka ziedu un augļu lielo krāsu dažādību. Antociānu krāsa atkarīga no vides pH un metālu jonu klātbūtnes. Tā, piemēram, no sarkanām rozēm izdalītā krāsvielā skābā vidē ir sarkana, sārmainā — zila.

15.2.4. SEŠLOCEKĻU HETEROCIKLISKIE SAVIENOJUMI AR DIVIEM SLĀPEKĻA ATOMIEM



piridazīns
1,2-diazīns



pirimidīns
1,3-diazīns



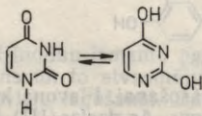
pirazīns
1,4-diazīns

Nosaukumus sešlocekļu heterocikliskiem savienojumiem ar diviem slāpekļa atomiem veido ar izskaņu *-azīni* (heteroatoma sakne *-az-*, sešlocekļu cikls *-ins*).

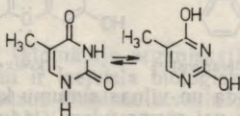
Piridazīns dabas produktos nav atrodams. Sintētiski to iegūst, hidratāzinam reaģējot ar maleīnskābes dialdehīdu vai maleīnanhidrīdu.

Pirazīnu un tā atvasinājumus iegūst no α -aminokarbonsavienojumiem autokondensācijas reakcijā.

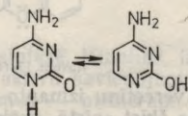
Pirimidīna atvasinājumi ietilpst svarīgu dabasvielu — vitamīnu, kofermentu, nukleīnskābju un sulfanilamīdpreparātu (sulfadimezīns, sulfazīns) sastāvā. Hidrolizējot nukleīnskābes, iegūst svarīgus pirimidīna atvasinājumus: uracilu, timīnu un citozīnu. Tie ir tautomēri savienojumi, kuros iespējama protonu migrācija. Stabilākās ir karbonsavienojumu formas — ketoformas.



uracils

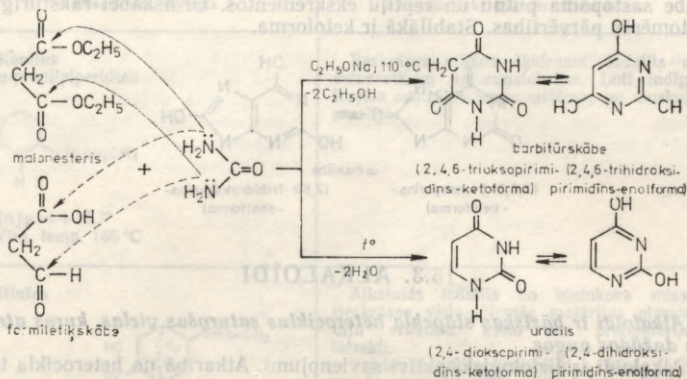


timīns



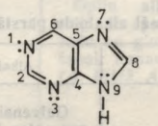
citozīns

Pirimidīna atvasinājumus var sintezēt, urīnvielai reaģējot ar malones-
teri vai formilētiķskābi:



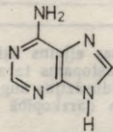
15.2.5. KONDENSĒTAS HETEROCIKLISKAS SISTĒMAS

Svarīgākās kondensētās heterocikliskās sistēmas ir purīna grupas sa-
vienojumi, kuru molekulās ietilpst imidazola un pirimidīna struktūrele-
menti:

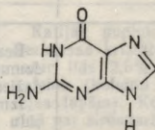


purīns
imidazo[4,5-e]pirimidīns

Purīna sistēma ietilpst nukleīnskābju sastāvā, kas piedalās ģenētiskās
informācijas pārveidāšanā olbaltumvielu biosintēzē. Hidrolizējot nukleīnskā-
bes, iegūst purīna atvasinājumus — adenīnu un guanīnu:



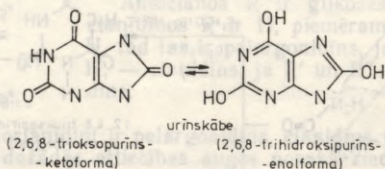
adenīns
(6-aminopurīns)



guanīns
(2-amino-6-oksepurīns)

Cilvēka un dzīvnieku organismu vielmaiņas produkts ir arī urīnskābe,
kura nelielā daudzumā izdalās ar urīnu. Dažu slimību, piemēram, podag-

ras gadījumā, izdalītais urīnskābes daudzums palielinās, un tās sāļi izgulsnējas locītavās, nierēs un citos orgānos. Lielākos daudzumos urīnskābe sastopama putnu un reptiļu ekskrementos. Urīnskābei raksturīgas tautomērās pārvērtības. Stabilākā ir ketoforma.



15.3. ALKALOĪDI

Alkaloidi ir bāziskas slāpekļa heterociklus saturošas vielas, kuras atrodas dažādos augos.

Alkaloidi ir fizioloģiski aktīvi savienojumi. Atkarībā no heterocikla tos iedala piridīna, piperidīna, indola, hinolīna, purīna un citu grupu alkaloidos.

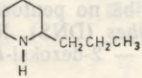
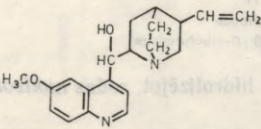
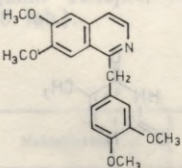
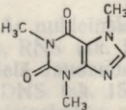
Alkaloidi ir optiski aktīvi savienojumi. Tie sastopami dažādās augu daļās: sēklīs, saknēs, lapās utt. Daudzos gadījumos tie ir sarežģīti heterocikliskie savienojumi.

15.5. tabula

Daži alkaloidu pārstāvji

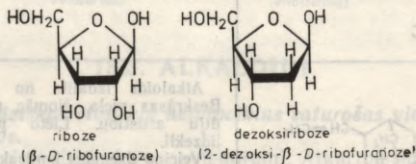
Nosaukums, formula	Alkaloida raksturojums, izmantošana
<p>Nikotīns</p> <p>$[\alpha]_D = -163^\circ$ Virš. temp. 246°C</p>	<p>Galvenais tabakas alkaloids. Tabakas lapas satur līdz 3% nikotīna. Labi šķīst ūdenī un organiskajos šķīdinātājos. Nikotīns ir stipra inde (cilvēkam letāla deva 40 mg). Mazās devās izraisa centrālās nervu sistēmas uzbudinājumu, bet lielās devās — paralizē.</p> <p>Izmanto dārzkopībā par insekticīdu</p>
<p>Anabazīns</p> <p>$[\alpha]_D = -82,4^\circ$ Virš. temp. 276°C</p>	<p>Bezkrāsas eļļains šķidrums. Nelielos daudzumos sastopams tabakas lapās. Iegūst no dažiem Vidusāzijas augiem.</p> <p>Izmanto dārzkopībā par spēcīgu insekticīdu</p>



Nosaukums, formula	Alkaloīda raksturojums, izmantošana
<p>Koniīns α-propilpiperidīns</p>  <p>$[\alpha]_D = +15,7^\circ$ Virš. temp. 166 °C</p>	<p>Bezkrāsas eļļains šķidrums. Izdalīts no velnarutkiem un sūņstobriem. Ļoti indīgs. Izraisa centrālās nervu sistēmas un muskuļu paralīzi</p>
<p>Hinīns</p>  <p>$[\alpha]_D = -158^\circ$ (spirtā) Kuš. temp. 177 °C</p>	<p>Alkaloīds izdalīts no hinīnkoka mizas. Bezkrāsas viela. Nomāc malārijas plazmodiju attīstību. Lieto par pretmalārijas līdzekli.</p> <p>Veicina dzemdes kontrakcijas. Tāpēc to izmanto par dzemdību stimulatoru. Ietekmē organisma termoregulāciju. Hinīnu 1944. gadā sintezēja R. Vudvords un V. Dē-rings</p>
<p>Papaverīns</p>  <p>Kuš. temp. 147 °C</p>	<p>Opija alkaloīds. Bezkrāsas kristāliska viela ar spazmolītisku darbību. Lieto asinsvadu un gludās muskulatūras spazmu ārstēšanai. Papaverīna sintēze veikta 1909. gadā (A. Piktē, A. Grams)</p>
<p>Kofeīns</p>  <p>Kuš. temp. 235 °C</p>	<p>Kafijas pupiņu un tējas lapu alkaloīds. Bezkrāsas kristāliska viela. Kafijas pupiņas satur līdz 2,5%, bet tējas lapas līdz 5% kofeīna (kofeīnu galvenokārt arī iegūst no tējas lapām). Kofeīnu plaši izmanto medicīnā par sirdsdarbības un CNS stimulatoru</p>

15.4. NUKLEĪNSKĀBES UN OLBAJTUMVIELU BIOSINTĒZE

Nukleīnskābes (NS) ir šūnu kodolā, ribosomās un citoplazmā sastopami lielmolekulāri savienojumi. To molekulmasa ir no $3 \cdot 10^4$ līdz simtiem miljonu. Nukleīnskābju makromolekulās polinukleotīdus veido nukleotīdi, kuru sastāvā ietilpst pirimidīna un purīna atvasinājumi (pirimidīna un purīna bāzes), fosforskābe un pentoze. Atkarībā no pentozes izšķir *ribonukleīnskābes* (RNS) un *dezoksiribonukleīnskābes* (DNS). Ribonukleīnskābes satur *D*-ribozi, dezoksiribonukleīnskābes — 2-dezoksi-*D*-ribozi.



Nukleīnskābes (polinukleotīdus) nepilnīgi hidrolizējot, rodas *nukleotīdi* un *nukleozīdi*.

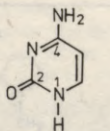
Nukleīnskābes → **Nukleotīdi** → **Nukleozīdi** + Fosforskābe

(pirimidīna un purīna atvasinājumi, pentoze, fosforskābe)

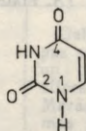
(pirimidīna un purīna atvasinājumi, pentoze, fosforskābe)

(pirimidīna un purīna atvasinājumi, pentoze)

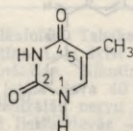
Pirimidīna atvasinājumi:



citozīns (C)
(2-oksi-4-aminopirimidīns)

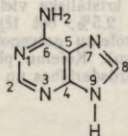


uracils (U)
(2,4-dioxipirimidīns)

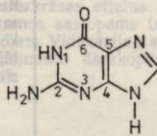


timīns (T)
(5-metiluracils)

Purīna atvasinājumi:

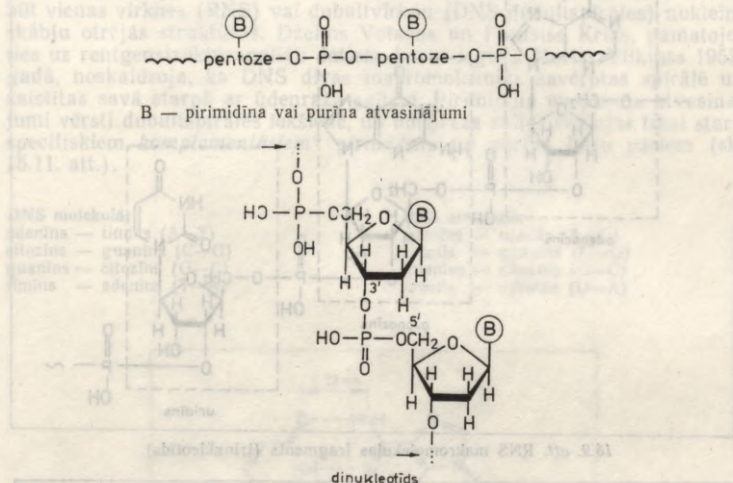


adenīns (A)
(6-aminopurīns)



guanīns (G)
(2-amino-6-oksipurīns)

Nukleīnskābju molekulā nukleotīdi savstarpēji saistīti ar *fosfodiester-saiti*, kura veidojas starp pentozes 3' un 5' hidroksilgrupu un fosforskābi (3'—5' fosfātsaite):



RNS un DNS molekulās ietilpst divi pirimidīna un divi purīna atvasinājumi. Tādējādi *nukleīnskābes veido četri atšķirīgi nukleotīdi* (sk. 15.6. tab.).

RNS un DNS sastāvs

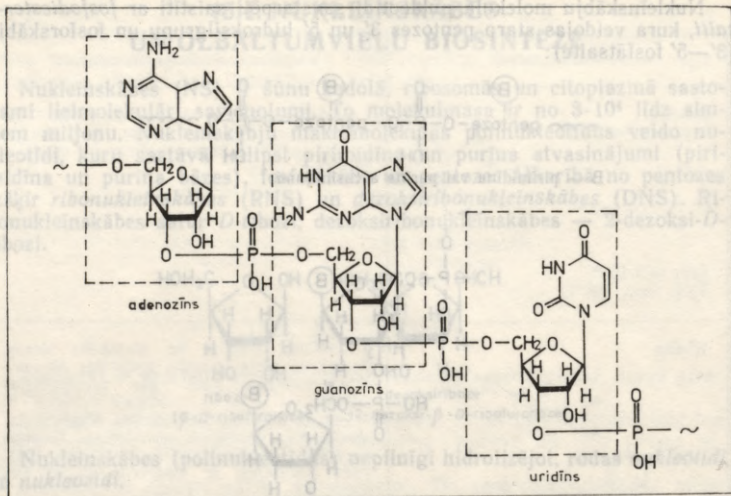
15.6. tabula

Nukleīnskābe	Pirimidīna un purīna atvasinājumi			Pentozes	Skābe
RNS	A	G	C	U	Riboze
DNS				T	
	H ₃ PO ₄				

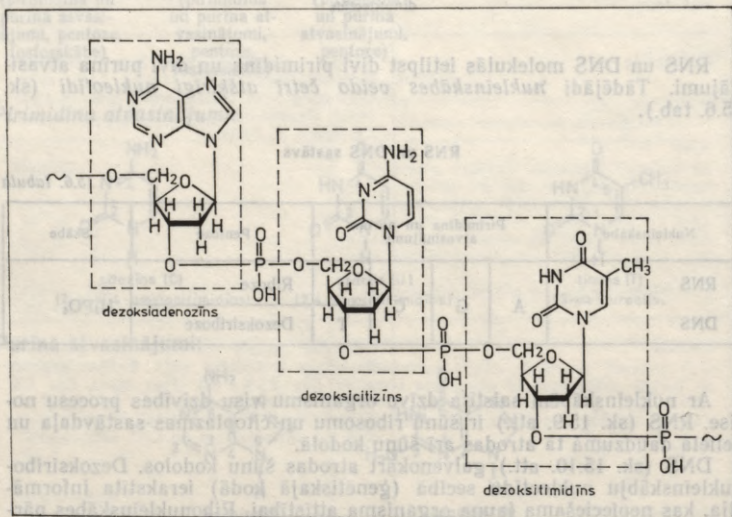
Ar nukleīnskābēm saistīta dzīvo organismu visu dzīvības procesu nese. RNS (sk. 15.9. att.) ir šūnu ribosomu un citoplazmas sastāvdaļa un nelielā daudzumā tā atrodas arī šūnu kodolā.

DNS (sk. 15.10. att.) galvenokārt atrodas šūnu kodolos. Dezoksiribonukleīnskābju nukleotīdu secībā (ģenētiskajā kodā) ierakstīta informācija, kas nepieciešama jauna organisma attīstībai. Ribonukleīnskābes pārnes šo ģenētisko informāciju specifisko olbaltumvielu biosintēzē.

15.



15.9. att. RNS makromolekulas fragments (trinukleotīds).



15.10. att. DNS makromolekulas fragments (trinukleotīds).

Nukleotīdu secībai, t. i., nukleīnskābju pirmējai struktūrai ir ļoti svarīga bioloģiskā nozīme.

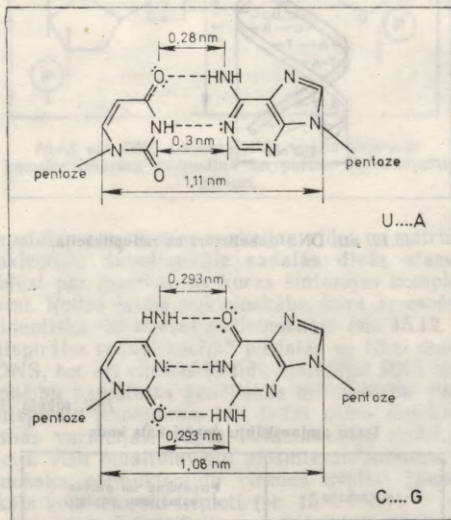
Nukleīnskābju otrējā struktūra ir DNS un RNS telpiskā uzbūve. Var būt vienas virknes (RNS) vai dubultvirkņu (DNS dubultspirāles) nukleīnskābju otrējās struktūras. Džeims Votsons un Frensiss Kriks, pamatojoties uz rentgenstruktūranalīžu datiem, kurus ieguva Moriss Vilkinss 1953. gadā, noskaidroja, ka DNS divas makromolekulas savērtas spirālē un saistītas savā starpā ar ūdeņraža saitēm. Pirimidīna un purīna atvasinājumi vērsti dubultspirāles iekšienē, un ūdeņraža saites veidojas tikai starp specifiskiem *komplementāriem** pirimidīna un purīna bāzu pāriem (sk. 15.11. att.).

DNS molekulā:

adenīns — timīns (A—T)
 citozīns — guanīns (C—G)
 guanīns — citozīns (G—C)
 timīns — adenīns (T—A)

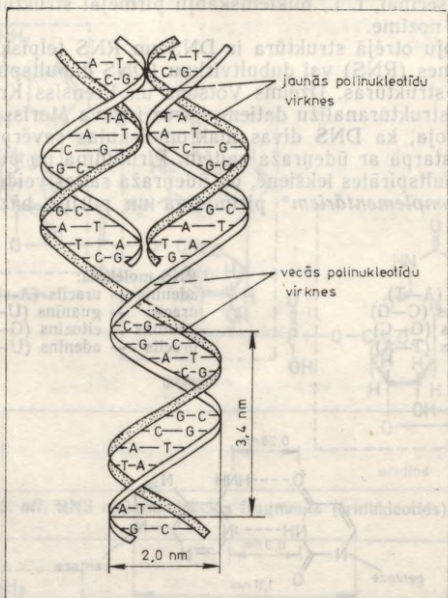
RNS molekulā:

adenīns — uracils (A—U)
 uracils — guanīns (U—G)
 guanīns — citozīns (G—C)
 uracils — adenīns (U—A)



15.11. att. Komplementārie purīna un pirimidīna bāzu pāri.

* Komplementaritāte — molekulu un to sastāvdaļu strukturālā atbilstība, kas nosaka to spēju savstarpēji saistīties.

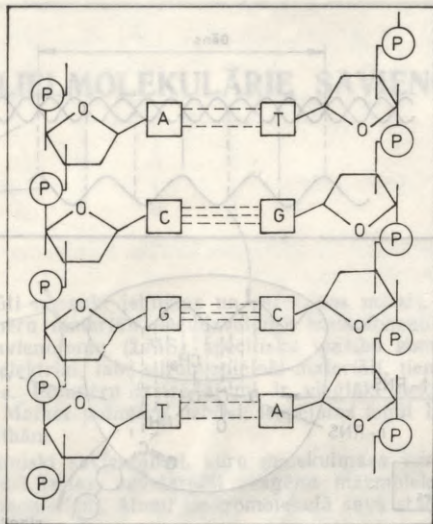


15.12. att. DNS dubultspirāles reduplikācija.

15.7. tabula

Dažu aminoskābju ģenētiskais kods

Aminoskābe	Pirimidīna un purīna atvasinājumu tripleti
Glicīns	GGU GGC GGA GGG
Alanīns	GCU GCC GCA GCG
Leicīns	CUC CUA CUG CUU
Fenilalanīns	UUU UUC
Asparagīnskābe	GAU GAC
Lizīns	AAA AAG



15.13. att. DNS polinukleotīdu virkņu shēma ar komplementāriem pirimidīna un purīna atvasinājumu pāriem.

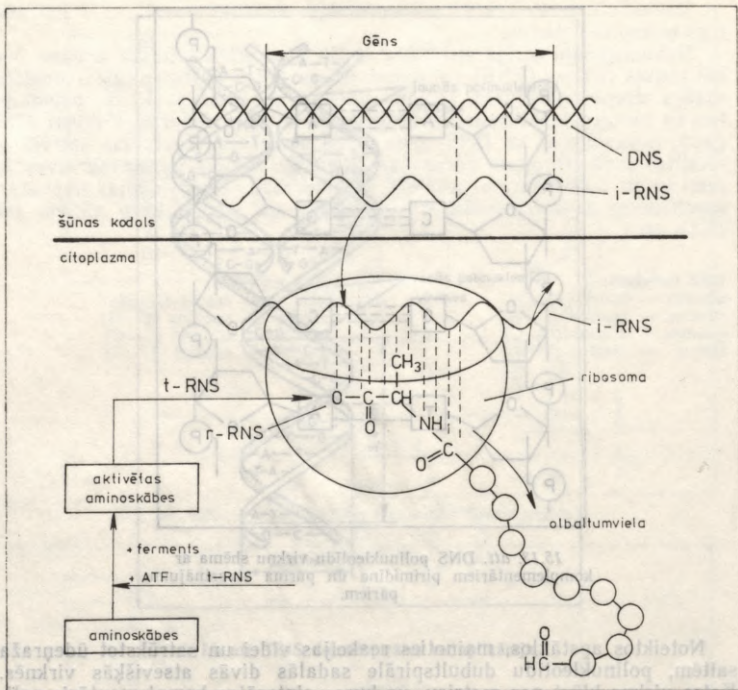
Noteiktos apstākļos, mainoties reakcijas videi un satrūkstot ūdeņraža saitēm, polinukleotīdu dubultspirāle sadalās divās atsevišķās virknēs. Katra virkne kļūst par matricu, uz kuras sintezējas komplementārie polinukleotīdu posmi. Rodas jauna nukleīnskābe, kura ar esošo veido dubultspirāli, kas ir identiska sākotnējai nukleīnskābei (sk. 15.12. un 15.13. att.).

DNS dubultspirāles reduplikācijā* piedalās ne tikai dezoksiribonukleotīdi, veidojot DNS, bet arī ribonukleotīdi, sintezējot RNS un DNS kā matricas. Uz šo īpašību pamatojas ģenētiskās informācijas pārvešana.

DNS dubultspirālē iespējamas ļoti lielas četru dezoksiribonukleotīdu skaita un secības variācijas. Tāpēc nukleīnskābju molekula var ietvert plašu informāciju visu olbaltumvielu biosintēzei. Aminoskābju secību olbaltumvielās nosaka polinukleotīdu virknes tripleti (*ģenētiskais kods*). Katru aminoskābi kodē vairāki tripleti (sk. 15.7. tab.).

DNS daļu, kas satur informāciju par noteiktas olbaltumvielas biosintēzi, sauc par ģēnu. Katra DNS molekula satur desmitiem tūkstošu tripletu un līdz ar to milzīgu informācijas daudzumu vairāku simtu olbaltumvielu sintēzei. Pirmo reizi ģēns tika sintezēts 1970. gadā — H. Horans ieguva alanīna transporta RNS ģēnu.

* Reduplikācija — molekulas divkāršošanās.



15.14. att. Olbaltumvielu biosintēzes shēma:
 DNS → RNS (i-, t-, r-) → olbaltumviela.

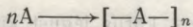
Olbaltumvielu biosintēzē DNS tieši nepedalās, sintēze notiek ārpus šūnu kodola — citoplazmā, kas nesatur DNS. Ģenētiskā informācija tiek nodota i-RNS, kas to nogādā no šūnu kodola uz citoplazmu (sk. 15.14. att.).

Šūnā ir trīs veidu RNS: *informācijas* vai *matricas* ribonukleīnskābes (i-RNS un m-RNS pārnes informāciju par olbaltumvielu biosintēzi), *ribosomālās* ribonukleīnskābes (r-RNS ir ribosomu sastāvdaļa) un *transporta* ribonukleīnskābes (t-RNS piegādā ribosomām attiecīgas aminoskābes).

16. LIELMOLEKULĀRIE SAVIENOJUMI

Sodien grūti nosaukt tehnikas un ražošanas nozāri, kurā netiktu izmantoti polimēru materiāli. Daudzveidīgā izmantošana saistīta ar lielmolekulāro savienojumu (LMS) specifisku īpašību kompleksu. Polimēri ir ļoti labi dielektriķi, labi siltumizolējoši materiāli, tiem piemīt liela ķīmiskā izturība. Polimēru izstrādājumi ir vieglāki nekā citu materiālu izstrādājumi. Mainot polimēru uzbūvi, iespējams iegūt LMS ar vēlamām fizikālām īpašībām.

LMS ir ķīmiski savienojumi, kuru molekulmasa var būt pat vairāki miljoni un kuri rodas, savstarpēji reaģējot mazmolekulāriem savienojumiem — monomēriem. Atomi makromolekulā savā starpā saistīti ar kovalentajām saitēm.



kur A — monomērs

$[-A-]$ — elementārviensība

n — polimerizācijas pakāpe (elementārviensību skaits makromolekulā).

Polimērus, kuru makromolekulā ietilpst vienādi atomu grupējumi $(-A-)_n$, sauc par *homopolimēriem*.

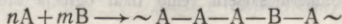
Polimerizācijas pakāpe atkarīga no polimēra iegūšanas apstākļiem (temperatūras, spiediena, reakcijas ilguma un citiem faktoriem). Savienojumus, kuros $n < 20$, sauc par *oligomēriem*.

$$n = \frac{M}{m}$$

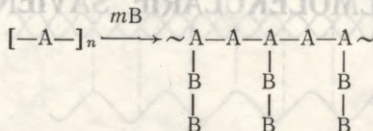
kur M — polimēra molekulasmasa;

m — elementārviensības molekulasmasa.

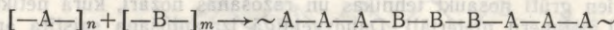
Makromolekulas, kuru sastāvā ir vairāku monomēru elementārviensības, sauc par *kopolimēriem*:



Polimerizējot kādu monomēru pamatpolimēra $[-A-]_n$ klātbūtnē, aktīvo grupu vietās pievienojas monomēra bloki un rodas *piepotētie kopolimēri*:



Mehāniski apstrādājot vai apstarojot vairāku homopolimēru maisījumu, iegūst *blokkopolimērus*.



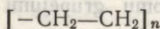
16.1. LIELMOLEKULĀRO SAVIENOJUMU KLASIFIKĀCIJA

A. Pēc izcelsmes LMS iedala

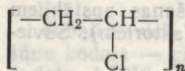
- 1) *dabiskajos polimēros*, kuri atrodas augu un dzīvnieku valsts produktos (olbaltumvielas, nukleīnskābes, polisaharīdi, kaučuks u. c.);
- 2) *mākslīgajos (modificētajos) polimēros*, kurus iegūst, ķīmiski apstrādājot dabiskos polimērus, piemēram, vulkanizējot dabisko kaučuku, iegūst gumiju;
- 3) *sintētiskajos polimēros*, kurus iegūst ķīmiskos procesos no monomēriem (polietilēns, polivinilhlorīds u. c.).

B. Pēc skeleta uzbūves LMS iedala

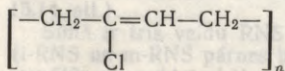
- 1) *homovirknes polimēros**, kuru skelets sastāv no vienādiem atomiem vai elementārviņībām un kuras LMS molekulā atkārtojas, piemēram,



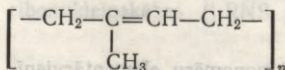
polietilēns



polivinilhlorīds



polihloroprēns



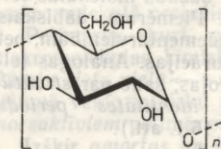
poliizoprēns (kaučuks, gutaperča)

* Ja homovirknes polimēru skeletu veido tikai oglekļa atomi, tad tos sauc par *karbovirknes polimēriem*.

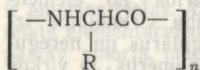
2) *heterovirknes polimēros*, kuru skelets sastāv no dažādiem atomiem.

Pēc ķīmiskā sastāva heterovirknes polimērus iedala

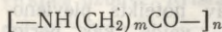
a) organiskajos polimēros (tie veidoti no C, H, O, N un S atomiem), piemēram,



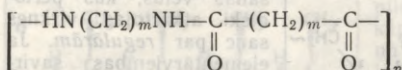
polisaharīdi



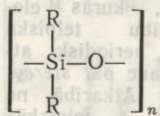
polipeptīdi



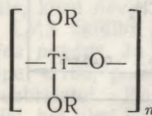
poliamīdi



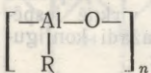
b) elementorganiskajos polimēros (tie sastāv no Si, Al, B, Ti, Ge un C, H, O, N, S, P atomiem), piemēram:



polisiloksāni

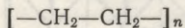


polititānoksāni

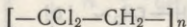


polialumoksāni

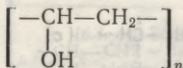
LMS nosaukumu veido no monomēra (elementārviņības) ķīmiskā nosaukuma, pievienojot priedēkli *poli-*. Elementārviņības nosaukumam jāatbilst sistematiskai nomenklatūrai. Bieži LMS nosaukšanā sistematisko nomenklatūru aizstāj ar *triviāliem nosaukumiem*, piemēram:



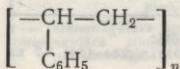
polietilēns (polimetilēns)



polivinilidēnhlorīds
(poli-1,1-dihloretilēns)



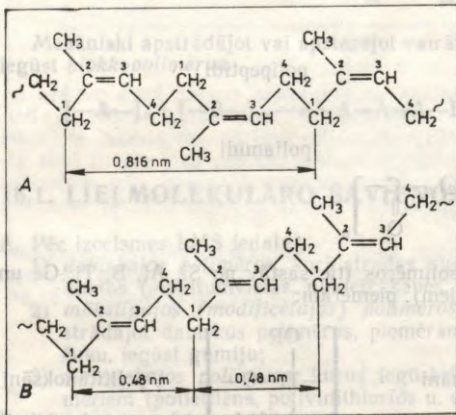
polivinilspirts
(poli-1-hidroksietilēns)



polistirols
(poli-1-feniletilēns)

16.2. LIELMOLEKULĀRO SAVIENOJUMU UZBUVE UN FIZIKĀLI ĶĪMISKĀS ĪPAŠĪBAS

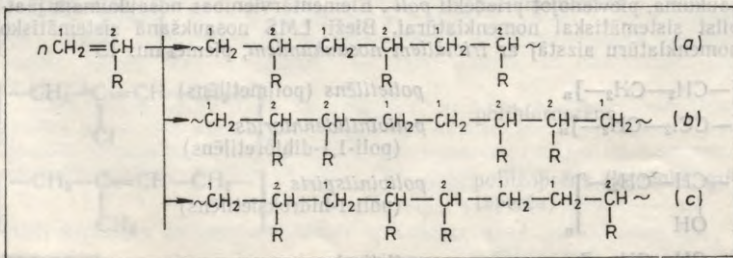
Ja makromolekula satur dubultsaites, iespējams dažāds molekulas telpiskais veidojums — *cis* vai *trans* konfigurācija. Piemēram, dabiskais kaučuks un gutaperča sastāv no ķīmiski vienādām elementārviņībām, bet to makromolekulas telpiski veido atšķirīgas konfigurācijas. Analogas telpiskas elementārviņības, kas daudzas reizes atkārtojas, sauc par *strukturāras identitātes periodu* (sk. 16.1. att.).



16.1. att. Dabiskā kaučuka (A) elementārposma pirmā un ceturtnā CH_2 grupa atrodas *cis* konfigurācijā, gutaperčai (B) — *trans* konfigurācijā. Strukturāras identitātes periods kaučukam un gutaperčai ir attiecīgi 0,816 un 0,48 nm.

Atkarībā no elementārviņību virknējuma izšķir regulārus un neregulārus polimērus. Ja virknē pastāv noteikts pievienošanās veids, kas periodiski atkārtojas, virknes sauc par *regulārām*. Ja elementārviņības savienojas dažādi, virknes sauc par *neregulārām* (sk. 16.2. att.).

Virknes, kurās elementārviņību telpiskā orientācija periodiski atkārtojas, sauc par *stereoregulārām*. Atkarībā no aizvietotāju telpiskās orientācijas virknē iespējami trīs dažādi konfigurāciju veidi:



16.2. att. Elementārposmu $\sim\text{CH}_2\text{—CHR}\sim$ virknējums: a un b — regulāras virknes (2,1; 2,2 vai 1,1 pievienošanās); c — neregulāra virkne (2,1; 2,2 un 1,1 pievienošanās).

izotaktiskas virknes — visi aizvietotāji atrodas makromolekulas virknes vienā pusē;

sindiotaktiskas virknes — aizvietotāji periodiski atkārtojas makromolekulas virknes abās pusēs;

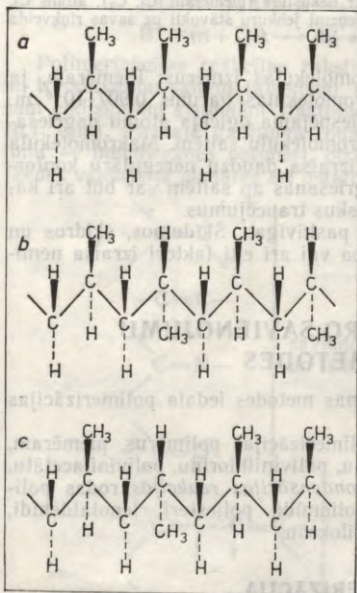
ataktiskas (stereone regulāras) virknes — aizvietotāju sakārtojums makromolekulā periodiski neatkārtojas (sk. 16.3. att.).

Polimērus, kuri, paaugstinātā temperatūrā sašķidrīnīties, saglabā makromolekulas ķīmisko uzbūvi, sauc par *termoplastiskiem* polimēriem. Pāreju *cieta viela* \longleftrightarrow *kausējums* iespējams atkārtot. Polimērus, kuri kausējumā veido telpisku struktūru un neatgriezeniski sacietē, sauc par *termoreaktīviem* polimēriem.

Izšķir *amorfus un kristāliskus polimērus*. Vairums sintētisko polimēru ir amorfās vielas. Arī kristāliskajos polimēros kopā ar kristālisko fāzi (noteikts elementārvienu izkārtojums visos trijos telpas virzienos) vienmēr pastāv amorfā fāze. Kristāliskiem polimēriem raksturīga stereoregulāra virknes uzbūve. Kristāliskuma pakāpei palielinoties, mainās polimēra cietība un stiprība. Piemēram, polipropilēnam ar augstu kristāliskuma pakāpi piemīt liela mehāniska stiprība un elastība, laba siltumizturība. Polipropilēnu ar stereoregulāru virkni izmanto par konstrukciju materiālu. Polipropilēns ar stereone regulāru virkni ir mīksts, kaučukveida materiāls, kuru nevar praktiski izmantot.

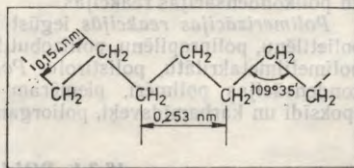
LMS šķīdību nosaka *polimerizācijas pakāpe*. Ja polimerizācijas pakāpe < 100 , polimērs šķīst, iepriekš neuzbriestot. Daudzi polimēri nešķīst, bet tikai ierobežoti uzbriest.

Makromolekulas geometriskie izmēri. Polietilēnam elementārvienu garums ir 0,253 nm (sk. 16.4. att.). Zinot polimerizācijas pakāpi vai mo-

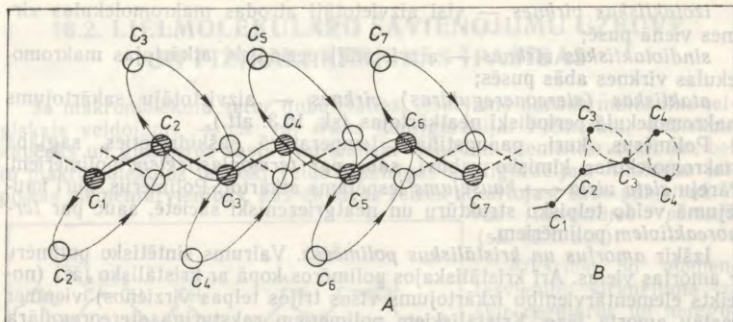


16.3. att. Elementārposmu $\sim\text{CH}_2\text{—CHR}\sim$ telpiskā orientācija (C—C virknes atomi atrodas vienā plaknē):

a — stereoregulāra izotaktiska virkne; b — stereoregulāra sindiotaktiska virkne; c — stereone regulāra ataktiska virkne.



16.4. att. Polietilēna makromolekulas skeleta parametri.



16.5. att. Makromolekulās oglekļa atomu pagriešanās shēma (A). Pieņemot, ka oglekļa atoms saites vienā galā ir nekustīgs (piemēram, C_1 , C_2), atoms C_3 , pagriežoties ap saiti, aprakstā konusu un var ieņemt jebkuru stāvokli uz savas riņķveida trajektorijas (B).

lekulmasu, iespējams aprēķināt makromolekulas izmērus. Piemēram, ja polimerizācijas pakāpe $n=3571$, makromolekulas garums $0,907 \cdot 10^{-6}$ m.

Ap vienkāršām kovalentām saitēm iespējama oglekļa atomu pagriešanās, nedeformējoties leņķim starp makromolekulu saitēm. Makromolekulā pagriešanās ap visām skeleta saitēm izraisa daudzu neregulāru konformāciju veidošanos (sk. 16.5. att.). Pagriešanās ap saitēm var būt arī kāvēta, ja līdzās esošās grupas rada sfēriskus traucējumus.

Makromolekulu konformācijas nav pastāvīgas. Šķīdumos, šķīdros un daļēji arī cietos polimēros siltumkustība vai arī citi faktori izraisa nemitīgu konformāciju maiņu.

16.3. LIELMOLEKULĀRO SAVIENOJUMU SINTĒZES METODES

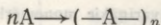
Lielmolekulāro savienojumu iegūšanas metodes iedala polimerizācijas un polikondensācijas reakcijās.

Polimerizācijas reakcijās iegūst polimerizācijas polimērus, piemēram, polietilēnu, polipropilēnu, poliizobutilēnu, polivinilhlorīdu, polivinilacetātu, polimetilmetakrilātu, polistirolu. *Polikondensācijas reakcijās* rodas polikondensācijas polimēri, piemēram, poliamīdi, poliesteri, fenolaldehīdi, epoksīdi un karbamīdsveķi, poliorganosiloksāni.

16.3.1. POLIMERIZĀCIJA

Polimerizācija ir lielmolekulāro savienojumu sintēzes process, kurā makromolekulas veidojas, monomēru molekulām piesaistoties aktīvajam centram (*ķēdes reakcija*). Polimerizācijas reakcijā nekādi blakusprodukti neizdalās. Tādējādi LMS elementārsastāvs atbilst monomēra elementārsastāvam.

Polimerizācijas vispārīgā shēma ir šāda:



kur A — monomērs ar vienu vai vairākām dubultsaitēm vai trīskāršo saiti;

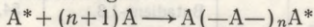
(—A—) — elementārviēnība.

Polimerizācijas process ietver

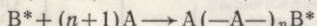
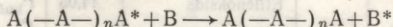
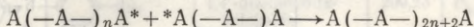
ķēdes reakcijas iniciēšanu — aktīvā centra (A*) veidošanu:



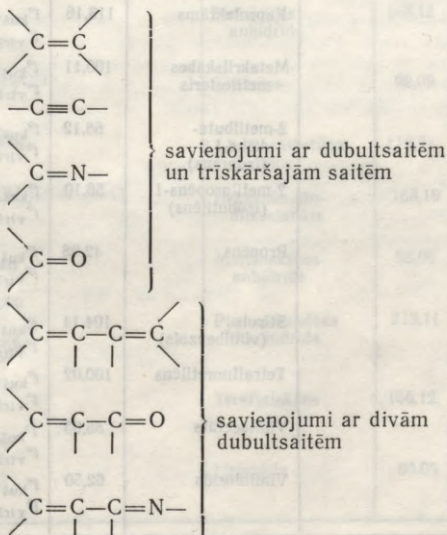
ķēdes reakciju — virknes augšanu:





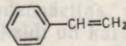
ķēdes reakcijas apraušanos sakarā ar aktīvā centra izzušanu (rekombinācija, disproporcionēšanās) vai jauna aktīvā centra rašanos (B*):

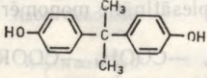
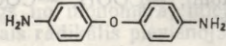
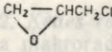


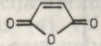
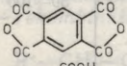



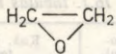
Polimerizācijas reakcijas raksturīgas savienojumiem ar divkāršajām un trīskāršajām saitēm (alkēniem, alkīniem, nitrīliem, aldehīdiem) un dažām cikliskajām sistēmām (laktoniem, laktāmiem, cikliskiem ēteriem; sk. 16.1. tab.). Pirmajā gadījumā rodas lielmolekulāri ogļūdeņražu savienojumi — homovirknes polimēri, otrā gadījumā — heterovirknes polimēri (ķēdes veidošanā piedalās arī heteroatomi).



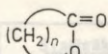
Svarīgākie monomēri

Formula	Nosaukums	Molekulmasa	Kuś. un virś. temp., °C
<i>Polimerizācijas reakciju monomēri</i>			
$\text{CH}_2=\text{CHCN}$	Akrilnitrils	53,06	$t_{\text{kuś}}^{\circ} = -83,5$ $t_{\text{virś}}^{\circ} = 77,5$
$\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2$	Butadiēns-1,3	54,09	$t_{\text{kuś}}^{\circ} = -108,9$ $t_{\text{virś}}^{\circ} = -4,5$
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	Etilēns	28,05	$t_{\text{kuś}}^{\circ} = -169,5$ $t_{\text{virś}}^{\circ} = -103,7$
	Etilēnoksīds	44,05	$t_{\text{kuś}}^{\circ} = -112$ $t_{\text{virś}}^{\circ} = 10,7$
	Furfuols	96,09	$t_{\text{kuś}}^{\circ} = -36,5$ $t_{\text{virś}}^{\circ} = 162$
$\text{CH}_2=\underset{\text{Cl}}{\text{C}}\text{H}=\text{CH}_2$	2-hlorbutadiēns-1,3 (hloroprēns)	88,54	$t_{\text{virś}}^{\circ} = 59,4$
$(\text{CH}_2)_5\underset{\text{NH}}{\overset{\text{C}=\text{O}}{\text{C}}}$	Kaprolaktāms	113,16	$t_{\text{kuś}}^{\circ} = 68-69$ $t_{\text{virś}}^{\circ} = 262$
$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}\text{COOCH}_3$	Metakrilskābes metilesteris	100,11	$t_{\text{kuś}}^{\circ} = -48$ $t_{\text{virś}}^{\circ} = 101$
$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}\text{CH}=\text{CH}_2$	2-metilbutadiēns-1,3 (izoprēns)	68,12	$t_{\text{kuś}}^{\circ} = -145,9$ $t_{\text{virś}}^{\circ} = 34,1$
$\text{CH}_3\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2$	2-metilpropēns-1 (izobutilēns)	56,10	$t_{\text{kuś}}^{\circ} = -140,7$ $t_{\text{virś}}^{\circ} = -7$
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$	Propēns	42,08	$t_{\text{kuś}}^{\circ} = -185,2$ $t_{\text{virś}}^{\circ} = -47,7$
	Stirols (vinilbenzols)	104,14	$t_{\text{kuś}}^{\circ} = -30,6$ $t_{\text{virś}}^{\circ} = 145,2$
$\text{CF}_2=\text{CF}_2$	Tetrafluoretilēns	100,02	$t_{\text{kuś}}^{\circ} = -142,5$ $t_{\text{virś}}^{\circ} = -78,4$
$\text{CH}_2=\text{CHOOCCH}_3$	Vinilacetāts	86,05	$t_{\text{kuś}}^{\circ} = -84$ $t_{\text{virś}}^{\circ} = 72,3$
$\text{CH}_2=\underset{\text{Cl}}{\text{C}}\text{H}$	Vinilhlorīds	62,50	$t_{\text{kuś}}^{\circ} = -153,8$ $t_{\text{virś}}^{\circ} = -13,8$

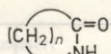
Formula	Nosaukums	Molekulmasa	Kuś. un virs. temp., °C
<i>Polikondensācijas reakciju monomēri</i>			
$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	Adipīnskābe	146,15	$t_{\text{kuś}}^{\circ} = 153$ $t_{\text{virs}}^{\circ} = 205$ (10 mm Hg)
	2,2-bis(p-hidroksifenil)propāns	228,28	$t_{\text{kuś}}^{\circ} = 157$
$\text{HO}(\text{CH}_2)_4\text{OH}$	Butāndiols-1,4	90,12	$t_{\text{kuś}}^{\circ} = 20,9$ $t_{\text{virs}}^{\circ} = 235$
	4,4'-diaminodifeniloksids	200,23	$t_{\text{kuś}}^{\circ} = 193-195$
	Epihlorhidrīns (3-hlor-1,2-epoksipropāns)	92,52	$t_{\text{kuś}}^{\circ} = -25,6$ $t_{\text{virs}}^{\circ} = 110$
$\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$	Etilēnglikols	62,07	$t_{\text{kuś}}^{\circ} = -12,6$ $t_{\text{virs}}^{\circ} = 197,6$
	Fenols	94,12	$t_{\text{kuś}}^{\circ} = 41$ $t_{\text{virs}}^{\circ} = 182$
	Ftalskābes anhidrīds	148,12	$t_{\text{kuś}}^{\circ} = 131,6$ $t_{\text{virs}}^{\circ} = 284$
$\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$	Glicerīns	92,09	$t_{\text{kuś}}^{\circ} = 20$ $t_{\text{virs}}^{\circ} = 290$
$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$	1,6-heksametilēndiamīns	116,21	$t_{\text{kuś}}^{\circ} = 42$ $t_{\text{virs}}^{\circ} = 205$
$\text{O}=\text{C}=\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{N}=\text{C}=\text{O}$	Heksametilēndiizocianāts	168,19	$t_{\text{kuś}}^{\circ} = -67$
	Maleīnskābes anhidrīds	98,06	$t_{\text{kuś}}^{\circ} = 60$ $t_{\text{virs}}^{\circ} = 199,9$ (sad.)
	Piromelītskābes dianhidrīds	218,11	$t_{\text{kuś}}^{\circ} = 286$
	Tereftalskābe	166,12	$t_{\text{kuś}}^{\circ} = 300$ (pārtv.)
$\text{H}_2\text{NCN}(\text{NH}_2)_2$	Urīnviela	60,05	$t_{\text{kuś}}^{\circ} = 132,7$



cikliskie ēteri



laktoni

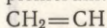


laktāmi

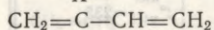
} cikliskie savienojumi

Polimerizācija var notikt kā pēc brīvo radikāļu, tā arī pēc jonu mehānisma.

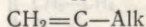
Polimerizācijas reakcijas, kas noris pēc brīvo radikāļu mehānisma. Pēc brīvo radikāļu mehānisma var polimerizēties nepiesātinātie monomēri, piemēram:



X ir H, halogēna atomi, —COOH, —COOR, —CN, R—COO—, RO—



X ir H, halogēna atomi, —COOH, —COOR, —CN, R—COO—, Alk



X ir —COOH, —COOR, —CN

1. **Iniciēšana reakcija.** Brīvo radikāļu veidošanos var ierosināt, tieši iniciējot monomēru (A): termiski, fotoķīmiski, apstarojot ar α , β vai γ stariem (radiācijas iniciēšana).

Termiskā un radiācijas iniciēšana noris ar nelielu ātrumu. Iespējamas arī nevēlamas blakusreakcijas. Monomēra tiešo iniciēšanu praksē lieto maz.

Efektīva brīvo radikāļu ģenerēšanas metode ir īpašu vielu — iniciatoru ievadīšana reakcijas sfērā. Par polimerizācijas reakciju iniciatoriem izmanto savienojumus ar labilām saitēm (organiskos peroksīdus, hidroperoksīdus, diazosavienojumus un azosavienojumus), kas sadalās par reaģētspējīgiem brīvajiem radikāļiem (sk. 16.2. tab.).

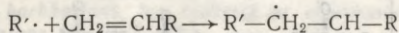
16.2. tabula

Polimerizācijas iniciatoru tipi

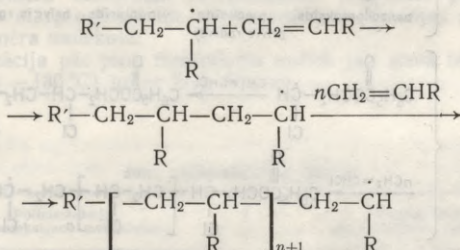
Iniciatoru tips	Sadalīšanās produkti	Sadalīšanās temp., °C
Diacilperoksīdi $\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}$	$2\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}\cdot \rightarrow 2\text{R}\cdot + 2\text{CO}_2$	50—100
Dialkilperoksīdi $\text{R}-\text{O}-\text{O}-\text{R}$	$2\text{RO}\cdot$	100—200
Hidroperoksīdi $\text{R}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$	$\text{RO}\cdot + \text{HO}\cdot$	80—150

Iniatoru tips	Sadalīšanās produkti	Sadalīšanās temp., °C
Peroksiskābes $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\left\{ \text{OH} \right.$	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O} + \text{HO}\cdot \longrightarrow \text{R}\cdot + \text{CO}_2$	50–100
Azosavienojumi $\text{R}-\left\{ \text{N}=\text{N} \right\}-\text{R}'$	$\text{R}\cdot + \text{R}'\cdot + \text{N}_2$	50–250

Iniatora sadalīšanās ātrums, kas nosaka iniciēšanas efektivitāti, atkarīgs no monomēra, iniciatora un šķīdinātāja dabas un temperatūras. Brīvais radikālis pievienojas monomēram:

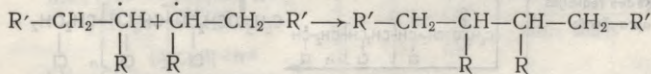


2. *Ķēdes reakcija — virknes augšana.* Polimēra virknes augšanu nosaka makroradikāļa un monomēra aktivitāte. Makroradikālis, pievienojot monomēra molekulas, veido virkni.

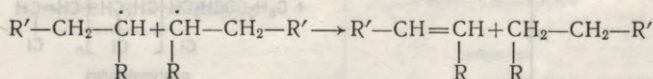


Monomēra aktivitāti veicina elektrofilī aizvietotāji, kas palielina dubultsaites polarizāciju un sekmē π saišu satrūkšanu.

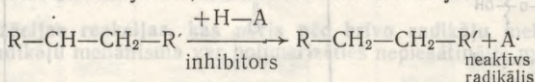
3. *Ķēdes reakcijas apraušanās.* Izzūdot brīvajam radikālim, ķēdes reakcija apraujas. Notiek divu makroradikāļu savienošanās — rekombinēšanās (a) vai disproporcionēšanās (b) (rodas piesātināts vai nepiesātināts savienojums). Abos gadījumos izzūd brīvais elektrons ķēdes galā:



b — disproporcionēšanās

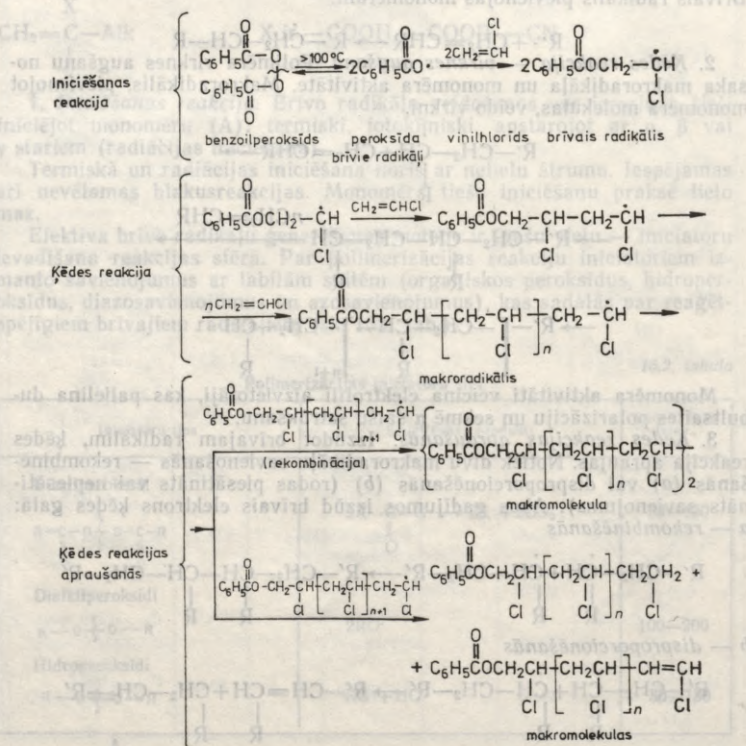


Polimerizācijas reakcija apstājas, ja aktīvais makroradikālis tiek pārnest uz citu molekulu (piemēram, šķīdinātāju) vai arī uz īpaši ievadītu savienojumu — polimerizācijas regulatoru (halogēnoglūdenraži, merkaptāni u. c.). Ja regulatori veido neaktīvus radikāļus (*polimerizācijas inhibitori*), polimerizācijas process izbeidzas. Par polimerizācijas inhibitoriem izmanto fenola atvasinājumus, aminos un citus savienojumus.



Inhibitorus pievieno arī monomēriem, tos uzglabājot, lai patvaļīgi nesāktos polimerizācijas process.

Liela praktiska nozīme polimērmateriālu ražošanā ir alkēnu un halogēnalkēnu polimerizācijai. Tā, piemēram, vinilhlorīda polimerizācija pēc brīvo radikāļu mehānisma noris šādi:



Polimerizācijas reakcijas, kas noris pēc jonu mehānisma. Polimerizācija pēc jonu mehānisma ir otrs ķēdes reakciju veids, kurā ķēdes augšanas procesu nodrošina joni.

Izšķir polimerizāciju pēc karbkatjonu un karbanjonu mehānisma (*katjonu un anjonu polimerizāciju*). Katjonu polimerizācijā par katalizatoriem lieto stipras skābes (elektronakceptoras vielas — $AlCl_3$, BF_3 , $TiCl_4$ u. c.). Anjonu polimerizācijā katalizatori ir bāzes (elektronodonoras vielas — amīdi, sārnu metāli, metālorganiskie savienojumi u. c.). Katjonu polimerizāciju veicina katalizatori — protonu saturošas vielas (ūdens, skābes, spirti).

Polimerizācijas reakcijās, kuras noris pēc katjonu mehānisma, piedalās monomēri ar stipri polārām dubultsaitēm (tām pievienoti elektronodonori aizvietotāji), cikliskie ēteri, laktoni, laktāmi un citi savienojumi. Pēc anjonu mehānisma polimerizējas nepiesātinātie savienojumi, kuros pie dubultsaites ir elektronakceptoru aizvietotāji.

Ja monomēru molekulas pievieno elektronakceptorus savienojumus, veidojas stabilizēts karbkatjons, bet reakcijā ar elektronodonoriem savienojumiem — karbanjons (sk. 16.3. tab.).

Neorganiskie un metālorganiskie polimerizācijas katalizatori, kuri satur metāla atomu, vispirms veido π kompleksu ar dubultsaiti. Pēc tam nākamās monomēra molekulas pievienošanās jāuzskata par sava veida «iespiešanos» starp oglekļa un metāla atomiem. Veidojas π komplekss ar jaunu monomēra molekulu.

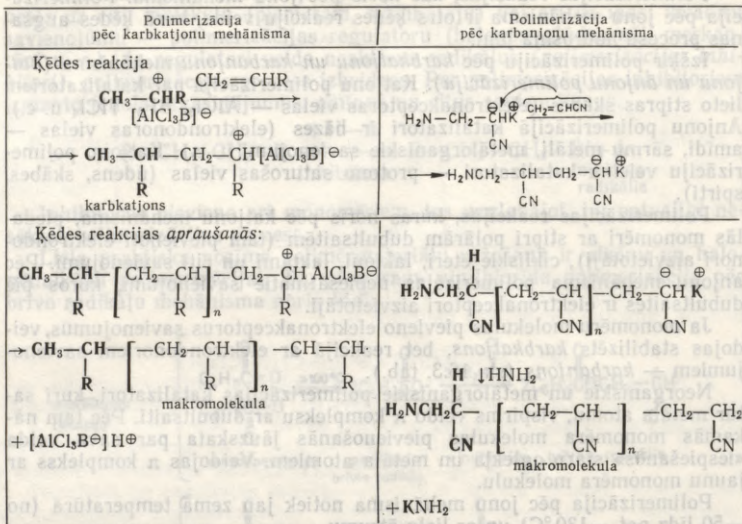
Polimerizācija pēc jonu mehānisma notiek jau zemā temperatūrā (no -50 līdz pat $-130^\circ C$) un ar lielu ātrumu.

Jonu polimerizācijas stadijas

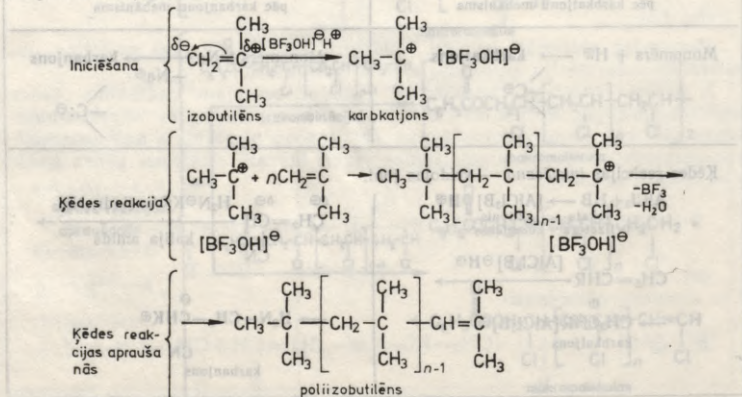
16.3. tabula

Polimerizācija pēc karbkatjonu mehānisma	Polimerizācija pēc karbanjonu mehānisma
$\text{Monomērs} + H^{\oplus} \longrightarrow \text{karbkatjons}$ $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}^{\oplus} \\ \diagdown \end{array}$	$\text{Monomērs} + Na^{\ominus} \longrightarrow \text{karbanjons}$ $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}^{\ominus} \\ \diagdown \end{array}$
<p>Ķēdes reakcijas iniciēšana — veidojas joni:</p>	
$AlCl_3 + HB \longrightarrow [AlCl_3B]^{\ominus}H^{\oplus}$ <p style="text-align: center;">kokkatalizators aktīvais kompleks</p> $CH_2 = CHR \xrightarrow{[AlCl_3B]^{\ominus}H^{\oplus}} CH_3CHR[AlCl_3B]^{\ominus}$ <p style="text-align: center;">karbkatjons</p>	$\begin{array}{c} \delta^{\oplus} \quad \delta^{\oplus} \\ CH_2 = CH \\ \\ CN \end{array} \xrightarrow{H_2N^{\oplus}K^{\ominus}/\text{sašķidr. } NH_3} \begin{array}{c} H_2N - CH_2 - CH \\ \\ CN \end{array}$ <p style="text-align: center;">kālija amīds</p> $\longrightarrow H_2N - CH_2 - \begin{array}{c} \ominus \\ \\ CHK^{\oplus} \\ \\ CN \end{array}$ <p style="text-align: center;">karbanjons</p>

16.



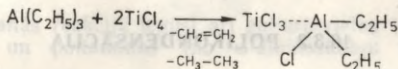
Polimerizācija pēc karbkatjonu mehānisma raksturīga alkēniem ar donorām alkilgrupām (pie dubultsaites), piemēram, izobutilēnam; katalizators BF₃ ar kokatalizatoru (H₂O) veido aktīvo kompleksu [BF₃OH][⊖]H[⊕] (stipra skābe):



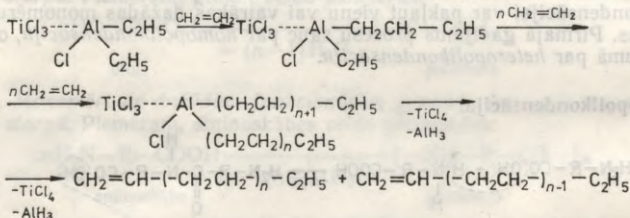
Izobutilēna oligomerizāciju ar sērskābi pirmo reizi aprakstījis A. Buterovs.

K. Ciglers un D. Nata (1953—1955) atklāja jonu polimerizācijas reakciju katalizatorus, kuru iedarbībā veidojas stereoregulāras (izotaktiskas) lineāras makromolekulas. Jonu polimerizācijas paveidu, kurā lieto kompleksos metālorganiskos katalizatorus, sauc par *jonkoordinācijas polimerizāciju*.

Ciglera—Nata kompleksā katalizatora iegūšanai visbiežāk izmanto trietilalumīniju un $TiCl_4$ (vai $TiCl_3$):



Veidojas heterogēna katalizatoru sistēma, kas nešķīst inertos organiskajos šķīdinātājos. Polimerizācijas process notiek uz katalizatora virsmas.



Polimerizējot alkēnus ar Ciglera—Natas katalizatoriem, iespējams vienkāršot tehnoloģisko procesu. Piemēram, polimerizējot etilēnu, var samazināt spiedienu no 150 MPa līdz 0,5 MPa, temperatūru no 180 °C līdz ≈60 °C. Šādā procesā iegūtā zemspiediena polietilēna molekulmasa ir no 10⁵ līdz 10⁶, kušanas temperatūra — 125—130 °C, bet blīvums 0,95—0,96 g/cm³ (sk. 16.4. tab.).

16.4. tabula

Dažu poliolefinu raksturojums

Polimērs	Vidējā molekulmasa	Blīvums, g/cm ³	Kristāliskuma pakāpe*, %	Kušanas temperatūra, °C	Trūkšanas pagarinājums**, %
Polietilēns: augstspiediena	(3...40) · 10 ⁴	0,92	50—60	105—110	500—800
zemspiediena	(7...80) · 10 ⁴	0,95	70—85	125—130	Līdz 1200
Polipropilēns	(3...7) · 10 ⁵	0,92	Līdz 75	170—175	Līdz 800
Polizobutilēns	(7...25) · 10 ⁴	0,91	0	100***	1000

* Kristāliskuma pakāpe — kristāliskās fāzes tilpuma attiecība pret visu polimēra tilpumu.

** Trūkšanas pagarinājums — materiāla relatīvais pagarinājums līdz sagraušanai stiepē.

*** Mikstapšanas temperatūra — temperatūra, kurā materiāls kļūst miksts un deformējas.

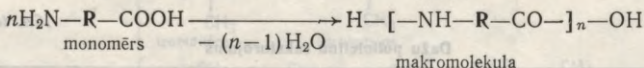
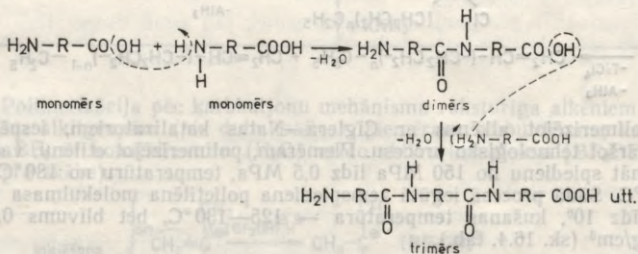
Zemspiediena polietilēna virkņu sazarotība* ir mazāka nekā augstspiediena polietilēnam (≈ 5 un attiecīgi ≈ 70 atzarojumi). Sazarotībai samazinoties, palielinās polimēra kristāliskuma pakāpe un uzlabojas polietilēna fizikāli mehāniskās īpašības.

Ja butadiēna un izoprēna polimerizāciju veic pēc jonu—koordinācijas mehānisma, rodas stereoregulāras makromolekulas, kas satur galvenokārt 1,4-*cis* konfigurācijas elementārviņības. Iegūtais butadiēnkaučuks un izoprēnkaučuks pēc fizikāli mehāniskajām īpašībām neatpaliek no dabiskā kaučuka.

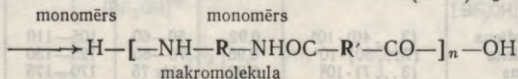
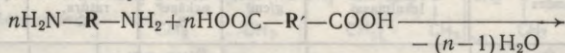
16.3.2. POLIKONDENSĀCIJA

Polikondensācija ir polimēru sintēzes process, kurā, reaģējot bifunkcionālām vai polifunkcionālām monomēru molekulām, izdalās ūdens, spirts, amonjaks, hlorūdeņradis vai citi mazmolekulāri savienojumi. Kondensācijas polimēra elementārsastāvs atšķiras no monomēra elementārsastāva. Polikondensācijai var pakļaut vienu vai vairākas dažādas monomēru molekulas. Pirmajā gadījumā procesu sauc par *homopolikondensāciju*, otrajā gadījumā par *heteropolikondensāciju*.

Homopolikondensācija:

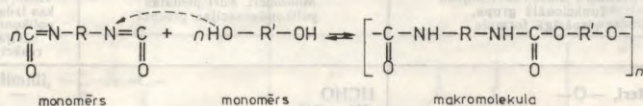


Heteropolikondensācija:



* Polimēra virkņu sazarotība — sānvirkņu skaits uz 1000 virknes oglekļa atomiem; piemēram, zemspiediena polietilēnam sānvirkņu skaits mazāks par 10, augstspiediena polietilēnam — >30 .

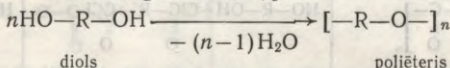
Pie polikondensācijas procesiem pieder arī *polipievienošanās reakcijas*, kurās mazmolekulārs savienojums neatšķējas. Šādas polipievienošanās reakcija ir, piemēram, poliuretāna veidošanās no diizocianātiem un dioliem:



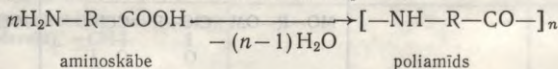
Polipievienošanās reakcijā iegūst arī poliurīnvielas (no diamīniem un diizocianātiem) un poliamīdus (no ω-aminoskābju laktāmiem) (sk. 16.5. tab.).

Monomērus, kas piedalās polikondensācijas reakcijās, pēc funkcionālo grupu rakstura iedala šādi.

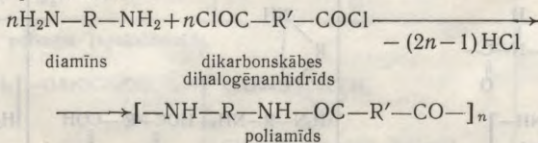
1. *Monomēri ar vienādām funkcionālām grupām, kas spēj savienoties savā starpā.* Piemēram, glikoli veido poliēterus:



2. *Monomēri ar dažādām funkcionālām grupām, kas spēj savienoties savā starpā.* Piemēram, aminoskābes veido poliamīdus:



3. *Monomēri ar vienādām funkcionālām grupām, kas nespēj savienoties savā starpā.* Lai notiktu reakcija, nepieciešams otrs atbilstošs monomērs. Piemēram, diamīni reakcijā ar dikarbonskābju dihalogēnanhidriem veido poliamīdus:



Ja polikondensācijas procesā piedalās tikai bifunkcionāli monomēri, rodas lineāri LMS (*lineārā polikondensācija*). No trifunkcionāliem monomēriem rodas telpiskas struktūras (*trīsdimensionālā polikondensācija*). Tetrafunkcionāli monomēri veido ciklus (*policiklokondensācija*, piemēram, poliimīdu veidošanās).

Polikondensācijas procesu realizē kausējumā, šķīdumā un uz fāžu robežvirsmas. Reakcija kausējumā noris augstā temperatūrā, kura sasniedz 200—400 °C. Blakusproduktus no kausējuma aizvada vakuumā. Ja monomēra vai polimēra termiskā izturība ir zema, polikondensāciju veic šķīdumā. Polikondensācija uz fāžu robežvirsmas notiek, ja monomēri savstarpēji nešķīst. Process noris jau istabas temperatūrā.

Svarīgāko polikondensācijas polimēru iedalījums

Polimēra klase, savienojošā funkcionālā grupa, vispārīgā formula	Monomēri, kuri piedalās polikondensācijas procesā	Mazmolekulārais savienojums, kas izdalās polikondensācijas reakcijā
Poliēteri, —O— $[-R-O-]_n$	$\begin{array}{c} \text{HCHO} \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \\ \text{O} \end{array}$	—
Poliesteri, —O—C— $\left[-O-R-O-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-R'-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}- \right]_n$	$\text{HO}-R-\text{OH} + \text{HOC}-R'-\text{COH}$ $\text{HO}-R-\text{OH} + \text{ClC}-R'-\text{CCl}$ $\text{HO}-R-\text{OH} + R''\text{OC}-R'-\text{COR}''$ $\text{MO}-R-\text{OM} + \text{ClC}-R'-\text{CCl}$ $R''\text{CO}-R-\text{OCR}'' + \text{HOC}-R'-\text{COH}$	H_2O HCl $R''\text{OH}$ MCl $R''\text{COH}$
Poliāmīdi, —N—C— $\left[-R-\overset{\text{H}}{\underset{\text{O}}{\parallel}{N}}-\text{C}- \right]_n$ $\left[-\text{NH}-R-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-R'-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}- \right]_n$ $\left[-\text{NH}-R-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}- \right]_n$	$\begin{array}{c} \text{NH} \\ / \quad \backslash \\ \text{R} \quad \text{C}=\text{O} \end{array}$ $\text{H}_2\text{N}-R-\text{NH}_2 + \text{HOC}-R'-\text{COH}$ $\text{H}_2\text{N}-R-\text{NH}_2 + \text{ClC}-R'-\text{CCl}$ $\text{H}_2\text{N}-R-\text{NH}_2 + R''\text{OC}-R'-\text{COR}''$ $\text{H}_2\text{N}-R-\text{COH}$	—



16.4. SVARĪGĀKIE LIELMOLEKULĀRIE SAVIENOJUMI

LMS izmantošana rūpniecībā un tehnikā ļauj ietaupīt ievērojamus daudzumus krāsaino un melno metālu, dabiskās šķiedras — kokvilnu un zīdu, pilnveidot izstrādājumu izgatavošanas tehnoloģiskos procesus un samazināt daudzu operāciju darbietilpību. Praksē iegūst un izmanto ļoti daudz dažādu homopolimēru un kopolimēru. Dažu svarīgāko LMS iegūšanas metodes un izmantošana aplūkota 16.6. tabulā.

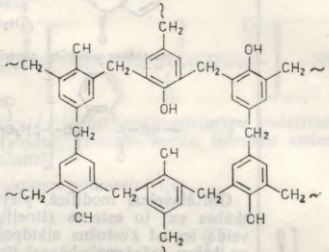
LMS iegūšana un izmantošana

16.6. tabula

M — vidējā relatīvā molekulmasa
 ρ — blīvums, g/cm^3
 $T_{\text{kuš}}$ — kušanas temperatūra, $^{\circ}\text{C}$
 T_{mt} — mīkstapšanas temperatūra, $^{\circ}\text{C}$
 T_{sad} — sadalīšanās temperatūra, $^{\circ}\text{C}$

Polimērs	Iegūšanas metode. Izmantošana
<p>Polietilēns $[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]_n$ (zemspiediena)</p> <p>$M = (7 \dots 80) \cdot 10^4$ $\rho = 0,94-0,96$ $T_{\text{kuš}} = 125-130$ $T_{\text{mt}} = 80-90$</p>	<p>Polimerizācija pēc jonu—koordinācijas mehānisma:</p> $n\text{CH}_2=\text{CH}_2 \xrightarrow{\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3} [-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]_n$ <p>etilēns</p> <p>Iegūst termoplastisku, cietu, bezkrāsainu polimēru. Polietilēnam ir liela elastība, labas elektroizolācijas īpašības un liela ķīmiskā izturība. Plaši izmanto celtniecībā, gatavojot profilētus izstrādājumus, caurules, sanitārtehniskās ierīces, plēves un lokšnes. Izejmateriāls mājaiņniecības piederumu un iesaiņošanas materiālu ražošanai.</p> <p>Polietilēns jonizējošā starojuma ietekmē (radiācijas ķīmijas procesi) veido brīvus radikāļus, kas tālāk rada C—C saites starp lineārām polimēra makromolekulām (sašūšanas process). Apstarots polietilēns ir ar palielinātu siltumizturību un ievērojami lielāku izturību pret agresīviem reaģentiem (skābēm, šķīdinātājiem)</p>
<p>Polipropilēns $[-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-]_n$</p> <p>$M = (3 \dots 7) \cdot 10^5$ $\rho = 0,92-0,93$ $T_{\text{kuš}} = 170-175$</p>	<p>Polimerizācija pēc jonu—koordinācijas mehānisma:</p> $n\text{CH}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2 \xrightarrow{\text{kat.}, \approx 80^{\circ}\text{C}, p} [-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-]_n$ <p>propēns</p> <p>Polimēram piemīt teicamas fizikāli mehāniskās īpašības. Izmanto tāpat kā polietilēnu</p>
<p>Poliizobutilēns $[-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-]_n$</p> <p>$M = (7 \dots 25) \cdot 10^4$ $\rho = 0,91-0,93$ $T_{\text{mt}} = 100$</p>	<p>Polimerizācija pēc katjonu mehānisma:</p> $n\text{C}(\text{CH}_3)_2=\text{CH}_2 \xrightarrow{\text{BF}_3; \approx -100^{\circ}\text{C}} [-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-]_n$ <p>2-metilpropēns-1</p>

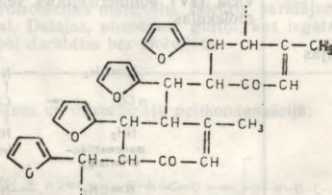
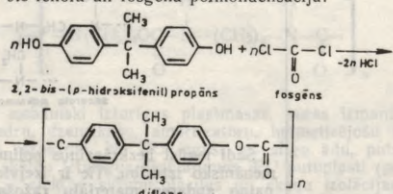
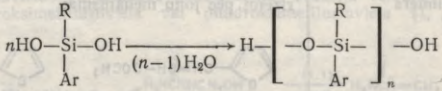
Polimērs	Iegūšanas metode. Izantošana
	<p>Tegūst elastīgu masu ar nelielu mehānisko stiprību. Izmanto elastīgu, korozijizturīgu pārklājumu iegūšanai, kā arī celtniecībā šķū elementu sadurvietu hermetizēšanai. Polizobutilēns ir arī labām elektroizolācijas īpašībām</p>
<p>Polivinilhlorīds PVH</p> $\left[\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{Cl} \end{array} \right]_n$ <p>$M = (5 \dots 16) \cdot 10^4$ $\rho = 1,35 - 1,43$ $T_{\text{kus}} = 180 - 220$</p>	<p>Polimerizācija pēc brīvo radikāļu mehānisma:</p> $n\text{CH}_2=\text{CHCl} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}_2; 60^\circ\text{C}; p} \left[\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{Cl} \end{array} \right]_n$ <p>vinilhlorīds</p> <p>PVH ir ciets polimērs. Izejviela viniplasta iegūšanai, kuru izmanto par korozijizturīgu materiālu (izgatavo caurules, ventilus, apdares detaļas, grīdu segumus). To lieto arī sadzīves priekšmetu ražošanai. Plasticētū polivinilhlorīdu izmanto elektrisko vadu un telefonkabeļu ražošanai</p>
<p>Politetrafluoretilēns (floroplasts-4; teflons) $[-\text{CF}_2-\text{CF}_2-]_n$</p>	<p>Sk. 3.15. tab. Svarīgākie halogēnalkānu pārstāvji</p>
<p>Sintētiskie kaučuki</p>	<p>Sk. 2.18. tab. Sintētiskie kaučuki</p>
<p>Polivinilacetāts PVA</p> $\left[\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{O} \\ \\ \text{O} \end{array} \right]_n$ <p>$M = (1 \dots 16) \cdot 10^4$ $\rho = 1,19$ $T_{\text{kus}} = 120 - 140$</p>	<p>Polimerizācija pēc brīvo radikāļu mehānisma:</p> $n\text{CH}_2=\text{CH} \begin{array}{c} \text{f}^\circ \\ \\ \text{CH}_3\text{COO} \end{array} \rightarrow \left[\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3\text{COO} \end{array} \right]_n$ <p>vinilacetāts</p> <p>PVA ir termoplastisks amorfas struktūras caurspīdīgs un bezkrāsains polimērs. Izejviela plēvi veidojošu emulsiju, līmju un košļajamās gumijas ražošanai</p>
<p>Polimetilmetakrilāts PMMA</p> $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array} \right]_n$ <p>$M < 10^6$ $\rho = 1,20$ $T_{\text{mt}} = 120$</p>	<p>Polimerizācija pēc brīvo radikāļu mehānisma:</p> $n\text{CH}_2=\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{COCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \xrightarrow{\text{f}^\circ; p} \left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3\text{O}-\text{CO} \end{array} \right]_n$ <p>metilmetakrilāts</p> <p>PMMA ir caurspīdīgs, bezkrāsains termoplastisks materiāls. Labi laiž cauri redzamo un ultravioleto gaismu. Izanto organiskā stikla ražošanai. Organiskais stikls ir arī labām dielektriskām īpašībām. Plaši izmanto par konstrukciju materiālu aviācijā, kā arī ķirurģijā, elektrotehnikā, radiotehnikā un līmju ražošanā</p>

Polimērs	Iegūšanas metode. Izmantošana
<p>Rezīts $\rho = 1,2-1,3$ $T_{\text{sad}} > 280$</p>	<p>No fenolformaldehīdsveķiem gatavo spirta lakas ($\approx 30\%$ novolaka vai $\approx 60\%$ rezola šķīduma) un politūras ($\approx 10\%$ novolaka šķīdums).</p> <p>Paaugstinātā temperatūrā ($> 160^\circ\text{C}$) notiek rezolu cietēšana un veidojas ciets, samērā trausls, sazarotas struktūras polimērs — rezīts.</p>  <p>FFP ir izejviela sintētisko sveķu, laku, limju, tepju, presēto plastmasas izstrādājumu ražošanai, kā arī finiera un koksnest plastmasu (ar plastmasu saistīti veidojumi) izgatavošanai</p>
<p>Polietilēntereftalāts (lavsāns) PETF $M = (2 \dots 4) \cdot 10^4$ $\rho = 1,33-1,45$ $T_{\text{kus}} = 255-256$</p>	<p>Polikondensācijas metode (sk. 4.10. tab.):</p> $n \text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH} \xrightarrow[n \text{HOCH}_2-\text{CH}_2\text{OH}]{- (n-1) \text{H}_2\text{O}} \text{tereftaliskābe} \quad \text{etiļnglikols}$ $\rightarrow \text{HOCH}_2\text{CH}_2-\left[\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{OCH}_2\text{CH}_2 \right]_{n-1}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})\text{H}$ <p>PETF izmanto šķiedru un plēvju iegūšanai un par konstrukciju materiālu aparatētikā, kā arī aparātu būvē un plaša pārīpa priekšmetu izgatavošanai (audumi, pakļāji, mākslīgās kažokādas, neaustie materiāli). PETF šķiedrai piemīt liela elastība, termiskā izturība un atmosfērīzturība</p>
<p>Polialkilēnglikolkolmaleināts PAGM $M = 500-1500$ $\rho = 1,0-1,4$ $T_{\text{mt}} = 100-130$</p>	<p>Polikondensācijas metode:</p> $n \text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH} + n \text{O}=\text{C}(\text{CH}=\text{CH})\text{C}=\text{O} \xrightarrow{- (n-1) \text{H}_2\text{O}}$ <p>etiļnglikols maleīnskābes anhidrīds</p> $\rightarrow \text{HO}(\text{CH}_2)_2-\left[\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}-\text{O}(\text{CH}_2)_2 \right]_{n-1}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})\text{H}$ <p>Maleīnskābes poliesteri ir izejviela laku, krāsū, emalju un limju ražošanai. Polimaleinātus plaši izmanto par saistvielu armētu plastu izgatavošanai.</p> <p>PAGM spēj veidot telpiskas struktūras — kopolimērus — ar citiem nepiesātinātiem monomēriem</p>

Polimērs	Iegūšanas metode. Izmantošana
<p>Alkidpolimēri (gliftālsveķi) $M = 1500-5000$</p>	<p>Polikondensācijas metode:</p> $n \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \backslash \quad / \\ \text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} + n \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CHOH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} \xrightarrow{- (n-1) \text{H}_2\text{O}}$ <p>ftalskābes anhidrīds glicerīns</p> $\left[\text{HO}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-\text{OC}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-\text{OH} \right]_{n-1}$ <p>Gliftālsveķus modificē, pievienojot tiem nepiesātinātas taukskābes vai to esterus (līniju, saulespuķu, sojas eļļas). Šādā veidā iegūst žūstošus alkidpolimērus, kurus plaši izmanto laku un krāsu ražošanai, kā arī līmju, teju un mastiku izgatavošanai. Šo polimēru lieto arī alkidsveķu linoleja ražošanai</p>
<p>Epoksidu polimēri (polimērs bez cietinātājiem) $M = 400-8000$ $\rho = 1,0-1,2$ $T_{\text{mt}} = 20-150$</p>	<p>Polikondensācijas metode:</p> $\text{HO}-\text{R}-\text{OH} + \text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{O})-\text{CH}_2 \xrightarrow{-\text{HCl}}$ <p>diols epihlorhidrīns</p> $\rightarrow \text{HO}-\text{R}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{HO}-\text{R}-\text{OH}$ $\rightarrow \text{HO}-\text{R}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{O}-\text{R}-\text{OH}$ <p>Par divvērtīgo fenolu nereti izmanto 2,2-bis-(p-hidroksifenil)-propanu. Veicot reakciju epihlorhidrina pārākumā, epoksigrupas stājas makromolekulas galos:</p> $\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2 \left[\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2 \right]_n \text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{O})-\text{CH}_2$

Polimērs	Iegūšanas metode. Izmantošana
<p>Poliāmidi Poliheksametilēn- adipamids (nei- lons 66) $M = (15 \dots 25) \cdot 10^3$ $\rho = 1,14$ $T_{\text{kus}} = 264$ $T_{\text{sad}} = 350$</p> <p>Poli-ε-kapro- amids (kaprons) $M = (10 \dots 35) \cdot 10^3$ $\rho = 1,13$ $T_{\text{mt}} = 210$ $T_{\text{kui}} = 225$</p>	<p>1. Iegūst amīnu un dikarbonskābju vai to atvasinājumu polikondensācijā:</p> $n\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2 + n\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH} \xrightarrow{- (n-1)\text{H}_2\text{O}}$ <p>1,6-hexametilēndiamīns adipīnskābe</p> $\rightarrow \text{HOC}(\text{CH}_2)_4\text{C} \left[\text{--HN}(\text{CH}_2)_6\text{NC}(\text{CH}_2)_4\text{C} \right]_{n-1} \text{--NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ <p>No šī poliāmida iegūst nodilumizturīgu sintētisko šķiedru — neilonu 66 (amīdu). Izmanto korda, tehnisko audumu un filtraudumu ražošanai.</p> <p>2. Iegūst laktāmu polimerizācijā:</p> $n \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{NH} \xrightarrow{+\text{H}_2\text{O}/260^\circ\text{C}} \text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{C} \left[\text{--N}(\text{CH}_2)_5\text{C} \right]_{n-2} \text{--N}(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$ <p>kaprolaktāms</p> <p>No poli-ε-kaproamida iegūst sintētisko šķiedru — kapronu (neilons-6, perlonu). Pievienojot poliāmiem pildvielas, iegūst plastmasas, kuras izmanto mašīnbūvniecībā, elektrotehnikā un aparātūvē</p>
<p>Poliimīdi Polidifeniloksi- piromelitimīds PDDI $M = (5 \dots 15) \cdot 10^4$ $\rho = 1,35-1,48$ $T_{\text{mt}} > 200$</p>	<p>Iegūst tetrakarbonskābju dianhidridu un diamīnu polikondensācijā:</p> $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CO})_2\text{O} + \text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2 \rightarrow$ <p>piromelītkābes dianhidrīds p, p'-diāminodifeniloksīds</p> $\rightarrow \left[\text{HO}-\text{C}(\text{O})-\text{C}_6\text{H}_2-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-\text{C}_6\text{H}_2-\text{C}(\text{O})-\text{OH} \right]_n \xrightarrow[-2\text{H}_2\text{O}]{250^\circ\text{C}}$ <p>poliāmīdkābe</p> $\rightarrow \left[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_2\text{C}_2\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_2\text{C}_2\text{O}) \right]_n$ <p>Reakcijas pirmajā stadijā iegūst šķīstošu poliāmīdkābi (tā šķīst dimetilsulfīdā, dimetilformamīdā u. c.). Karsējot poliāmīdkābi, notiek ciklizācija un veidojas poliimīds.</p>

Polimērs	Iegūšanas metode, Izmantošana
<p data-bbox="132 273 263 313">Polimerizācijas reakcija</p>	<p data-bbox="310 181 857 260">Otrajā stadijā skābu vai bāzisku katalizatoru klātbūtnē tiek dehidratācija. Monometilēnurīnviela (III) un dimetilēnurīnviela (IV) polimerizējoties veido lineāras vai sazarotas makromolekulas:</p> <div data-bbox="414 289 725 750"> <p style="text-align: center;">monometilēnurīnviela lineāra makromolekula</p> <p style="text-align: center;">dimetilēnurīnviela lineāra makromolekula</p> <p style="text-align: center;">sazarota makromolekula</p> </div> <p data-bbox="310 786 857 897">Šādi iegūst bezkrāsainus polimērus ar lielu gaismizturību un mehānisko izturību. Tie ir izejvielas laku, krāsu, poraino, slāpino apdares materiālu ražošanai. Karbamīdpolimērus plaši izmanto finieru un koksnes ēvelskaidu plākšņu ražošanai. Karbamīda putuplastam (<i>miporai</i>) piemīt teicamas siltumizolācijas īpašības</p>
<p data-bbox="122 958 256 1010">Furfurilacetona polimērs FAP</p>	<p data-bbox="310 958 857 997">Iegūst, furfurilidēnacetonu un difurfurilidēnacetonu polimerizējot pēc jonu mehānisma:</p> <div data-bbox="321 1013 849 1092"> <p style="text-align: center;">furfurilidēnacetons difurfurilidēnacetons</p> </div> <p data-bbox="310 1129 857 1168">Furfurilidēnacetonu un difurfurilidēnacetonu iegūst, kondensējot furfuroļu un acetonu (1:1 vai 2:1).</p>

Polimērs	Iegūšanas metode. Izņemšana
	<p>Furfurilidēnacetons un difurfurilidēnacetons attiecībā 4:1 skābu katalizatoru (benzosulfoskābes) klātbūtnē veido furfuroloacetona polimēru.</p>  <p>Tas pēc savām īpašībām līdzīgs fenolformaldehīda polimēriem — novolakiem. FAP plaši izmanto celtniecībā. Tā ir izejviela polimērbetona un korozijizturīga materiāla — <i>faizola</i> ražošanai. Faizolu izmanto būvmateriālu un būvkonstrukciju hidrofizēšanai.</p> <p>Polimērbetonā minerālpildvielas tieši sajauktas ar furfuroloacetona polimēru. Šādam betonam ir paaugstināta stiprība un liela ķīmiskā izturība — uz to neiedarbojas agresīvas gāzes, tvaiki un šķidrumi.</p>
<p>Polikarbonāti (diflons) $M = 3 \cdot 10^4$ $P = 1,2$ $T_{kuš} = 223-225$ $T_{sad} > 330$</p>	<p>Iegūst <i>bis</i>-fenolu un fosgēna polikondensācijā:</p>  <p>2,2-bis-(<i>p</i>-hidroksifenil)propāns fosgēns</p> <p>Diflons ir termoplastisks polimērs ar augstu kušanas temperatūru un izcilām mehāniskām īpašībām, piemēram, sevišķi lielu triecienizturību. Diflons ir ķīmiski izturīgs polimērs.</p> <p>To izmanto elektrotehnikā, elektronikā, mašīnbūvē un aparātūvē, no tā ražo caurules, kaulu protēzes</p>
<p>Poliorganosiloksāni POS $\left[\begin{array}{c} R \\ \\ -O-Si- \\ \\ R \end{array} \right]_n$ $T_{sad} > 320-330$</p>	<p>Silāndiolu polikondensācijas metode:</p>  <p>silāndiols</p> <p>POS ir minerāleļļām līdzīgi šķidrumi. Tos plaši izmanto būvmateriālu (gāzbetona, dzelzsbetona, dažādu javu, kokmateriālu) un būvkonstrukciju hidrofizēšanai. Izejviela laku, emalju, līmju un hermetizējošu mastiku ražošanai. Izņemto arī par zieģeļļām. Izcila ir POS termiskā stabilitāte (sk. 9.2.4.).</p>

LITERATURA

A — *Mācību grāmatas*

1. Džинтаре З. Органискā ķīmija. — R: Zvaigzne, 1980. — 468 lpp.
2. Neilands O. Органискā ķīmija. — R: Zvaigzne, 1977. — 798 lpp.
3. Артеменко А. И. Органическая химия. — 2-е изд. — М.: Высшая школа, 1987. — 430 с.
4. Грандберг И. И. Органическая химия. — М.: Высшая школа, 1987. — 479 с.
5. Моррисон Р., Бойд Р. Органическая химия. — М.: Мир, 1974. — 1133 с.
6. Нейланд О. Я. Органическая химия. — М.: Высшая школа, 1990. — 751 с.
7. Нецаев А. П., Еременко Т. В. Органическая химия. — М.: Высшая школа, 1985. — 463 с.
8. Пацак Й. Органическая химия. — М.: Мир, 1986. — 366 с.
9. Петров А. А., Бальян Х. В., Трощенко А. Т. Органическая химия. — 4-е изд. — М.: Высшая школа, 1981. — 592 с.
10. Писаренко А. Н., Хавин З. Я. Курс органической химии. — 4-е изд. — М.: Высшая школа, 1985. — 527 с.
11. Тейлор Г. Основы органической химии. — М.: Мир, 1989. — 384 с.
12. Эплихвист Д., Де Пюи Ч., Райнхард К. Введение в органическую химию. — М.: Мир, 1985. — 381 с.
13. Терней А. Современная органическая химия. — М.: Мир, 1981. — Т. 1. — 670 с.; Т. 2. — 615 с.
14. Органическая химия / под ред. Тюкавкиной Н. А. / — М.: Медицина, 1989. — 432 с.

B — *Organiskās ķīmijas teorētiskās problēmas*

1. Бреслоу Р. Механизмы органических реакций. — М.: Мир, 1968. — 279 с.
2. Днепровский А. С., Темникова Т. И. Теоретические основы органической химии. — Л.: Химия, 1979. — 519 с.
3. Сайкс П. Механизмы реакции в органической химии. — М.: Химия, 1971. — 280 с.
4. Яновская Л. Я. Современные теоретические основы органической химии. — М.: Химия, 1978. — 357 с.

C — *Speciālas savienojumu klases*

1. Kalniņš M., Neimanis E., Kaļķis V. Lielmolekulārie savienojumi. — R: Zvaigzne, 1981. — 339 lpp.
2. Джоуль Дж., Смит Г. Основы химии гетероциклических соединений. — М.: Мир, 1975. — 398 с.
3. Потапов В. М. Стереохимия. — М.: Химия, 1988. — 463 с.

D — Organisko vielu fizikālās pētīšanas metodes

1. Ионин Б. И., Ершов Б. А., Кольцов А. И. ЯМР спектроскопия в органической химии. — Л.: Химия, 1983. — 269 с.
2. Иоффе В. В., Костиков Р. Р., Разин В. В. Физические методы определения строения органических соединений. — М.: Высшая школа, 1984. — 336 с.
3. Миронов В. А., Янковский С. А. Спектроскопия в органической химии (сборник задач). — М.: Химия, 1985. — 229 с.
4. Сильверстейн Р., Басслер Г., Моррилл Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений. — М.: Мир, 1977. — 590 с.
5. Шрайнер Р., Фьюзон Р., Кертин Д., Моррилл Т. Идентификация органических соединений. — М.: Мир, 1983. — 703 с.
6. Valters R. Elektronu spektroskopijas izmantošana organiskajā ķīmijā. — R.: RTU, 1992. — 81 lpp.

E — Organiskās ķīmijas rokasgrāmata

1. Вацуро К. В., Мищенко Г. Л. Именные реакции в органической химии. — М.: Химия, 1976. — 527 с.
2. Кан Р., Дермер О. Введение в химическую номенклатуру. — М.: Химия, 1983. — 222 с.
3. Марч Дж. Органическая химия (реакции, механизмы и структура). — В 4-х т. М., Мир, 1987—1988.
4. Мищенко Г. Л., Вацуро К. В. Синтетические методы органической химии. — М.: Химия, 1982. — 439 с.
5. Свойства органических соединений / Под ред. Потехина А. А. — Л.: Химия, 1987. — 517 с.

F — Laboratorijas darbu tehnika un metodika

1. Артеменко А. И., Тикунова И. В., Ануфриев Е. К. Практикум по органической химии. — М.: Высшая школа, 1983. — 429 с.
2. Грандберг И. И. Практические работы и семинарские занятия по органической химии. — М.: Высшая школа, 1987. — 271 с.
3. Лабораторные работы по органической химии / Под ред. Гинсбурга О. Ф., Петрова А. А. — М.: Высшая школа, 1982. — 269 с.
4. Некрасов В. В. Руководство к малому практикуму по органической химии. — 5-е изд. — М.: Химия, 1975. — 327 с.
5. Смолина Т. А., Васильева Н. В., Куплетская Н. Б. Практические работы по органической химии. — М.: Просвещение, 1986. — 303 с.
6. Храпкина М. Н. Практикум по органическому синтезу. — Л.: Химия, 1988. — 311 с.

SVARĪGĀKO TERMINU VĀRDNĪCA

Acetāli /acetals; ацетали/ — aldehīdu vai ketonu atvasinājumi. Rodas aldehīda vai ketona reakcijā ar spirtiem (aldehīda vai ketona viena molekula reaģē ar divām spirta molekulām).

Acetāti /acetates; ацетаты (уксусно-кислые соли)/ — etiķskābes sāļi un esteri.

Acetilenīdi /acetylides; ацетилениды/ — acetilēna molekulā iedēģradis aizvietots ar metāliem ($RC \equiv CM$, $MC \equiv CM$).

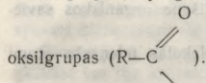
Acetātāzīds /acetate silk; ацетатный шёлк/ — mākslīgā šķiedra, ko iegūst no celulozes acetātiem.

Acidolīze /acidolysis; ацидолиз (кислотное расщепление)/ — organisko savienojumu sašķelšana ar skābēm.

Aciklisks /acyclic; ациклический/ — ogļūdeņraži un to atvasinājumi ar vaļēju, taisnu vai sazartotu oglekļa atomu virkni. Oglekļa atomi saistīti ar vienkāršām, divkāršām un trīskāršām ķīmiskām saitēm.

Acilēšana /acylation (acidylation); ацилирование/ — acilgrupas ievadīšana organiskos savienojumos.

Acilgrupa /acyl group; ацильная группа/ — karbonskābes atlikums, kurā nav hidr-



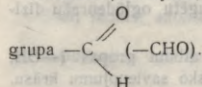
Adenozintrifosfāts **ATP** /adenosine triphosphate ATP; аденозинтрифосфат АТФ/ — sastāv no adenīna, ribozes un fosforskābes atlikumiem. Svarīga nozīme dzīvā organisma enerģijas maiņas procesos (enerģijas bioloģiskais pārnēsētājs).

Aglīkoni /aglycone; аглюкон/ — glikozīdu neogļhidrāta daļa — fenoli, stereoīdi un alkaloīdi.

Akrilāti /acrylates; акрилаты/ — akrilskābes esteri $CH_2=CHCOOR$ vai sāļi $CH_2=CHCOOM$.

Aksiālās saites /axial angle bond; аксиальные связи/ — saites, kas cikloheksānā («krēslā» forma) novietotas perpendikulāri cikla plaknei.

Aldehīdi /aldehydes; альдегиды/ — organiski savienojumi, kuru molekulās ir aldehīd-



Aldoksīmi /aldoximes; альдоксими/ — savienojumi, kas veidojušies, aldehīdam reaģējot ar hidroksilamīnu. Satur grupu $\begin{matrix} & & \diagup & & \\ & & \text{C}=\text{NOH} & & \\ & & \diagdown & & \end{matrix}$.

Aldolā kondensācija /aldol condensation; альдольная конденсация (а. присоединение)/ — aldehīda vai ketona karbanjona CH_2 pievienošana karbonilgrupai.

Aldozes /aldoses; альдозы/ — monosaharīdi, kuru molekulās ir aldehīdgrupa.

Alcikliskis /alicyclic; алициклический/ — nearomātiska cikliska piesātināta vai nepiesātināta oglekļa atomu sistēma. Ķīmiskās īpašības līdzīgas aciklisko savienojumu īpašībām.

Alkaloidi /alkaloides; алкалоиды/ — bāziskas, slāpekļa heterociklus saturošas, fizioloģiski aktīvas organiskas vielas, kuras iegūst no augu valsts produktiem.

Alkāni /alkanes; алканы/ — piesātinātie alifātiskie ogļūdeņraži, kuru molekulās oglekļa atomi saistīti ar vienkāršām saitēm.

Alkadiēni /dienes; алкадиены/ — nepiesātinātie alifātiskie ogļūdeņraži ar divām dubultsaitēm. Oglekļa atomi veido taisnas vai sazarotas virknes.

Alkāni /alkenes, алкены/ — nepiesātinātie alifātiskie ogļūdeņraži, kuru molekulās ir divkāršā saite.

Alkilgrupa /alkyl group; алкильная группа/ — alkānu atlikums, kurā ir par vienu ūdeņraža atomu mazāk nekā alkānu molekulā. Vispārīgā veidā apzīmē ar R.

Alkilēšana /alkylation; алкилирование/ — alkilgrupu ievadīšana organiskos savienojumos. Alkilēšanai pretējais process ir dealkilēšana.

Alkīni /alkynes; алкины (ацетиленовые углеводороды)/ — nepiesātinātie alifātiskie ogļūdeņraži, kuru molekulās ir trīskāršā saite.

Alkoholāti /alkoxides; алколяты/ — spirtu atvasinājumi, kuros hidroksilgrupas ūdeņradis aizvietots ar metālu.

Amīdgrupa /amido group; амидогруппа (амидная группа)/ — skābju atvasinājuma grupējums — CONR'.

Amīdi /amides; амиды/ — skābju atvasinājumi, kuros hidroksilgrupas vietā ir amīnogrūpa.

Aminēšana /amination; аминирование/ — aminogrupas ievadīšana organiskos savienojumos H, X vai citu atomu vietā.

Amīni /amines; амины/ — amonjaka atvasinājumi, kuru molekulās ūdeņraža atomi aizvietoti ar alkilgrupām vai arilgrupām.

Aminogrupa /amino group; аминогруппа/ — amonjaka atlikums —NH₂.

Aminoskābes /amino acides; аминокислоты/ — organiskas skābes, kuru molekulās ir viena vai vairākas aminogrupas un karboksilgrupas.

Anhidrīdi /anhydrides; ангидриды/ — karbonskābju atvasinājumi, kas satur atomu grupējumu —(CO)₂O.

Arēni /arenes; арены (ароматические углеводороды)/ — aromātiskie ogļūdeņraži, kuru molekulās ir viens vai vairāki benzola gredzeni.

Arilēšana /arylation; арирование/ — arilgrupu ievadīšana organiskos savienojumos.

Arilgrupa /aryl residue; арилгруппа/ — arēnu atlikums, kurā ir par vienu ūdeņraža atomu mazāk nekā arēna molekulā. Vispārīgā veidā apzīmē ar Ar.

Aromātiskums /aromaticity; ароматичность/ — ciklisku konjugētu ogļūdeņražu fizikālo īpašību, reaģētspējas un struktūras īpatnības.

Auksohromi /auxochromes; аусохромы/ — elektronodonorās atomu grupas (—OH, —SH, —NH₂, —NR₂ u. c.), kuras nenosaka, bet ietekmē organisko savienojumu krāsu.

Azogrupa /azo group; азогруппа/ — divu slāpekļa atomu grupējums —N=N—.

Azokrāsvielas /azo dyes; азокрасители/ — sintētiskas organiskas krāsvielas, kas satur vienu vai vairākas azogrupas, kuras savienotas ar aromātiskiem vai heterocikliskiem grupējumiem.

Azosametinašana /azocoupling (diazocoupling); азосочетание/ — arildiazonija sāļu reakcijas ar fenoliem un aminiem.

Azosavienojumi /azo compounds; азосоединения/ — azogrupu saturoši organiskie savienojumi. Azogrupa savienota ar diviem ogleņdeņraža atlikumiem.

Barbiturāti /barbiturates; барбитураты/ — barbitūrskābes ($H_2C(CONH)_2CO$) atvasinājumi.

Benzoāti /benzoates; бензоаты/ — benzoskābes sāļi (C_6H_5COOM) vai esteri C_6H_5COOR .

Bioķīmija /biochemistry; биохимия/ — zinātne, kas pēti dzīvo organismu ķīmisko sastāvu un ķīmiskos procesus.

Biosintēze /biosynthesis; биосинтез/ — organisko savienojumu sintēze dzīvā šūnā vai ārpus tās fermentu klātbūtnē.

Biotehnoloģija /biotechnology; биотехнология/ — zinātnes un tehnikas nozare, kas pēti un izstrādā metodes dzīvu šūnu un audu audzēšanai un bioloģiski svarīgu vielu (amino-skābju, fermentu, vitamīnu u. c.) ražošanai.

Dekarboksilēšanās /decarboxylation; декарбоксилирование/ — oglekļa dioksīda atšķelšanās no karboksilgrupas ($-COOH$).

Denaturācija /denaturation; денатурация/ — biopolimēru telpiskās struktūras maiņa, kas rada šo vielu bioloģisko funkciju daļēju vai pilnīgu zudumu.

Destrukcija /destruction; деструкция/ — makromolekulu sabrukšana ķīmisko, termisko, radiācijas un citu faktoru ietekmē.

Detērgenti /detergents; детергенты/ — mazgāšanas līdzekļi.

Dezoksiribonukleīnskābes DNS /desoxyribonucleic acids DNA; дезоксирибонуклеиновые кислоты ДНК/ — polinukleotīdi, kas sastāv no dezoksiribonukleotīdu atlikumiem.

Diazonija sāļi /diazonium salts; соли диазония/ — viens no diazosavienojumu veidiem, kuru molekulās ir diazonija katjons un stipras skābes anjons $R-\overset{\oplus}{N} \equiv N : \overset{\ominus}{X}$. Pazīstami diazoalkāni (R ir alkilgrupa) un diazoarēni (R ir arilgrupa).

Diazotēšana /diazotization; диазотирование/ — pirmējo amīnu reakcija ar slāpekļpaskābi vai tās atvasinājumiem skābju klātbūtnē pazeminātā temperatūrā.

Ekvatoriālās saites /equator angle bond; экваториальные связи/ — saites, kas cikloheksānā («krēsla» konformācija) novietotas gandrīz cikla plaknē.

Elektrofilie reagenti /electrophilic reagents; электрофильные реагенты/ — elektronakceptoras daļiņas, katjoni vai neitrālas molekulas (H^{\oplus} , R^{\oplus} , NO_2^{\oplus} , X_2 u. c.).

Elektronitoksme /electron affinity; сродство к электрону/ — enerģijas daudzums, kas raksturo neitrālas daļiņas (atoma, molekulas, brīvā radikāļa) spēju veidot negatīvu jonu.

Eliminācija /elimination; элиминирование/ — divkāršās (triskāršās) saites veidošanās, no molekulas atšķeloties atomiem vai atomu grupām.

Enantiomēri /enantiomers; энантиомеры/ — divas dažādas konfigurācijas, kuras nav savietojamas un atšķiras viena no otras kā spoguļattēls no oriģināla.

Enoli /enols; энолы/ — alkēnu atvasinājumi, kuru molekulās hidroksilgrupa atrodas

pie dubultsaites oglekļa atoma ($\begin{array}{c} \diagup \\ C=C \\ \diagdown \\ | \\ OH \end{array}$).

Epoksīdi /epoxides; эпоксиды/ — cikliski ēteri, etilēnoksidā atvasinājumi ($\begin{array}{c} \diagup \text{C} \diagdown \\ | \quad | \\ \text{O} \end{array}$).

Esteri /esters (compound ethers); сложные эфиры/ — karbonskābju atvasinājumi, kuru molekulārās hidroksilgrupas ūdeņraža atoms aizvietots ar ogļūdeņraža atlikumu ($\text{R}-\text{COOR}'$).

Ēteri /ethers; простые эфиры/ — spirtu vai fenolu atvasinājumi, kuru molekulās hidroksilgrupas ūdeņraža atoms aizvietots ar ogļūdeņraža atlikumu ($\text{R}-\text{O}-\text{R}'$).

Esterificēšanās /esterification; этерификация/ — esteru veidošanās no karbonskābēm un spirta vai fenola.

Fenilgrupa /phenyl group; фенильная группа/ — benzola atlikums, kurā ir par vienu ūdeņraža atomu mazāk nekā benzola molekulā (C_6H_5).

Fenolāti /phenolates; феноляты/ — fenolu atvasinājumi, kuru molekulās hidroksilgrupas ūdeņraža atoms aizvietots ar metāla atomu ($\text{Ar}-\overset{\ominus}{\text{O}}\text{M}$).

Fenoli /phenols; фенолы/ — arēnu hidroksilatvasinājumi (arenoli), kuru molekulās viena vai vairākas hidroksilgrupas pievienotas tieši pie cikla oglekļa atomiem ($\text{Ar}-\text{OH}$).

Fermenti /ferments; ферменты/ — specifiskas obaltumvielas ar katalītiskām īpašībām. Atrodas visos dzīvajos organismos un paātrina bioloģiskos procesus.

Fluorescence /fluorescence; флуоресценция/ — luminiscence ar mazu pēspīdēšanas laiku.

Fosforescence /phosphorescence; фосфоресценция/ — luminiscence, kurai ir ilgāks pēspīdēšanas laiks nekā fluorescencē.

Fosforilēšana /phosphorylation; фосфорилирование/ — ūdeņraža atoma aizvietošana ķīmiskos savienojumos ar fosforskābes atlikumu.

Fotoķīmija /photochemistry; фотохимия/ — vielu ķīmiskās pārvērtības gaismas ietekmē.

Funkcionālās grupas /functional groups; функциональные группы/ — atomi vai atomu grupas, kas nosaka savienojumu raksturīgās īpašības.

Glicerīdi /glicerides; глицериды/ — glicerīna esteri, kuri veidojas, glicerīnam mijiedarbojoties ar organiskām skābēm un to atvasinājumiem.

Gļītātsveķi /glyptal resin; глицталева смола/ — ftālskābes anhidrīda un glicerīna kondensācijas produkts.

Glikoli /glycols; гликолы/ — divvērtīgie spirti ar divām hidroksilgrupām molekulā.

Glikozīdi /glycosides; гликозиды/ — organiski savienojumi, kuros ogļhidrāts ar glikozīdisko saiti saistīts ar aglikonu.

Glikozīdiskā hidroksilgrupa /glycosides hydroxyl group; гликозидный гидроксил/ — grupa, kas rodas, veidojoties cikliskiem pusacetāliem.

Halogēnēšana /halogenation; галогенирование/ — halogēna atomu ievadīšana organiskā savienojuma molekulā, aizvietojojt ūdeņraža atomus vai pievienojot divkārsājām (trīskārsājām) saitēm.

Heksozes /hexoses; рексозы/ — monosaharīdi, kuru molekulās ir seši oglekļa atomi, piecas hidroksilgrupas un aldehīdgrupa vai ketogrupa ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$).

Heterocikliskie savienojumi /heterocyclic compounds; гетероциклические соединения/ — organiskie savienojumi, kuru ciklā bez oglekļa atomiem ir ietilgti heteroatomi, piemēram, slāpekļa, skābekļa, sēra atomi.

Heterolītiskā reakcija /heterolytic reaction; гетеролитическая реакция/ — ķīmiskās saites satrukšana pēc jonu mehānisma.

Hibridizācija /hybridization; гибридизация/ — atomārās orbitāles ar dažādu enerģiju un simetriju veido tādu pašu skaitu hibridizētu orbitāļu ar vienādu enerģiju un simetriju.

Hidratācija /hydration; гидратация/ — ūdens pievienošanās vielai (jebkurā agregātstāvoklī). Hidratācijai pretējs process ir dehidratācija.

Hidroģenēšana /hydrogenation; гидрирование/ — katalītiska ūdeņraža pievienošana ķīmiskajam savienojumam. Reakcija ir līdzsvarā ar apgriezisku procesu — dehidroģenēšanu (ūdeņraža atšķelšanu).

Hidroperoksīdi /hidroperoxide; гидропероксиды/ — ūdeņraža peroksīda atvasinājumi, kuri satur —O—OH grupu.

Hidrazoni /hydrazones; гидразоны/ — veidojas aldehīdu vai ketonu mijiedarbībā ar hidrazīnu vai tā atvasinājumiem; satur =N—NHR grupu.

Hidroksiskābes /hydroxyacids; гидроксикислоты/ — karbonskābes, kuru molekulās ogļūdeņraža atlikumā viens vai vairāki ūdeņraža atomi aizstāti ar hidroksilgrupām.

Hirāls /chirality; хиральный/ — asimetrisks.

Homolītiskā reakcija /homolytic reaction; гомолитическая реакция/ — ķīmiskās saites satrūšana pēc brīvo radikāļu mehānisma.

Homologi /homologous; гомологи/ — pēc ķīmiskās struktūras un funkcionālajām grupām līdzīgi, bet pēc CH₂ grupu skaita atšķirīgi savienojumi (alkānu, alkēnu, alkinu u. c. homoloģiskās rindas).

Informācijas RNS /informative (matrix) m-RNA; информационная (матричная) РНК/ — pārnēs pārmatoto informāciju no DNS uz olbaltumvielu sintēzes vietām. Nosaka noteiktu, citu citam sekojošu aminoskābju atlikumu savienošanās secību.

Inversija /inversion; инверсия/ — a) caur oligosaharīdu šķīdumu esošā polarizētas gaismas polarizācijas plaknes griešanās virziena maiņa; b) viena konformācijas izomēra pāreja otrā, kad notiek konfigurācijas maiņa uz pretējo.

Izomēri /isomers (isomerides); изомеры/ — vielas ar vienādu molekulu sastāvu, bet dažādu ķīmisko uzbūvi un īpašībām.

Kaprons /caprone; капрон/ — poli-ε-kaproatīda un tā šķiedru tirdznieciskais nosaukums.

Karbanjons /carboanjon; карбанион/ — oglekļa atoms, kuram pievienots elektrons —C[⊖]. Piemēram, metilanjons :CH₃[⊖]. Karbanjona veidošanā piedalās nukleofili reaģenti (elektronondonori reaģenti).

Karbēni /carbenes; карбены/ — nestabilas daļiņas, kurās abi nesapārotie elektroni ir pie viena oglekļa atoma :CRR'; daudzu organisko reakciju starpprodukti.

Karbkatjons /carbocation; карбкатион/ — rodas, oglekļa atomam zaudējot elektronu (—C[⊕]). Piemēram, metilkatjonu CH₃[⊕] veido elektrofilī reaģenti — AlCl₃ vai AlBr₃ u. c.

Karbocikliskie savienojumi /carbocyclic compounds, карбоциклические соединения/ — savienojumi, kuru molekulu uzbūves pamatā ir ciklā saistīti oglekļa atomi.

Karboksilēšana /carboxylation; карбоксилирование/ — karboksilgrupas ievadīšana organiskos savienojumos.

Karboksilgrupa /carboxyl group; карбоксильная группа/ — karbonskābju funkcionālā grupa —COOH.

Karbonilgrupa /carbonyl group; карбонильная группа/ — funkcionālā grupa $\text{C}=\text{O}$, kas raksturīga aldehīdiem, ketoniem un arī karbonskābēm (ietilpst karboksilgrupā).

Karbonskābes /carboxylic acids; карбоновые кислоты/ — organiskās skābes, kuru molekulās ir viena vai vairākas karboksilgrupas.

Karotinoīdi /carotinoids; каротиноиды/ — augu un dažu mikroorganismu pigmenti; nosaka to dzelēno, oranžo vai sarkano krāsu.

Kaučuki /caoutchouc rubber (synthetic rubber); каучуки/ — dabiskie un sintētiskie polimēri, no kuriem iegūst gumiju.

Ketēni /ketenes; кетены/ — savienojumi, kas satur grupējumu $\begin{array}{l} \diagup \\ \text{C}=\text{C}=\text{O} \text{ ar kumu-} \\ \diagdown \end{array}$ lētām dubultsaitēm.

Ketoksīms /ketoxime; кетоксим/ — oksīms, kas veidojies, hidroksilamīnam reaģējot ar ketonu; satur grupu $\begin{array}{l} \diagup \\ \text{C}=\text{NOH} \\ \diagdown \end{array}$.

Ketoni /ketones; кетоны/ — organiskie savienojumi, kuru molekulās karbonilgrupa saistīta ar divām vienādām vai dažādām ogļūdeņražu grupām ($\text{RR}'\text{C}=\text{O}$).

Ketozes /ketoses; кетозы/ — monosaharīdi, kuru molekulās ir ketogrupa.

Kodolu magnētiskā rezonanse KMR /nuclear magnetic resonance; ядерный магнитный резонанс/ — radiospektroskopijas metode, kura pamatojas uz vielas mijiedarbību ar selektīvu (noteiktas frekvences) elektromagnētisko starojumu.

Komplementaritāte /complementation; комплементарность/ — makromolekulu un to sastāvdaļu strukturālā atbilstība, kas nosaka spēju savstarpēji saistīties.

Kompozitmateriāli /composite materials (composition compound); композиционные материалы (композиция)/ — konstrukciju materiāli, kas veidoti no divām vai vairākām atšķirīgām (heterogēnām) sistēmām.

Konformācijas /conformation; конформации/ — organisko savienojumu molekulu neidentiskas telpiskās formas ar noteiktu struktūru un konfigurāciju.

Konjugētās saites /conjugate bonds; сопряженные связи/ — organisko savienojumu sistēma, kurā divkāršās vai trīskāršās saites citu no citas šķir vienkāršā saite

($\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$). Divkāršo saišu elektroni viegli pāriet blakus saitē, it sevišķi elektronu un elektronakceptoru atomu darbības rezultātā.

Kopolimēri /copolymers; сополимеры/ — lielmolekulāri savienojumi, kas satur divu vai vairāku veidu elementārvielas.

Kopolimerizācija /copolymerization; сополимеризация/ — polimerizācija, kas noris divu vai vairāku monomēru maisījumā.

Krekings /cracking; крекинг/ — naftas un tās frakciju destruktīvā pārstrāde, kurā iegūst dzinēju degvielu un naftas ķīmiskās rūpniecības izejvielas.

«Krēsla» konformācija /chair's conformation; форма кресла/ — viena no cikloheksāna molekulas izliktām formām («krēsla» forma), kas atgādina krēslu. «Krēsla» forma ir enerģētiski izdevīgāka nekā «vannas» forma.

Krotonā kondensācija /crotonization (croton condensation); кротонная конденсация/ — reakcija, kurā, no divām karbonilsavienojumu molekulām atšķeloties ūdenim, veidojas nepiesātināts karbonilsavienojums ($\text{RR}'\text{C}=\text{CR}''-\text{COR}'''$).

Kušanas temperatūra /fusing point (melting point); температура плавления/ — ar enerģijas absorbciju saistīta vielas pāreja no cieta stāvokļa šķidrā. Tīrām kristāliskām vielām ir noteikta kušanas temperatūra ($T_{\text{kuš}}$); piemaisījumi $T_{\text{kuš}}$ pazemina.

Laktāmi /lactames; лактамы/ — γ un δ aminoskābju cikliskie amīdi. Iegūst, ciklizējot attiecīgās aminoskābes vai to atvasinājumus.

Laktioni /lactones; лактоны/ — γ , δ hidroksiskābju cikliskie esteri. Iegūst, ciklizējot hidroksiskābes vai no halogēnkarbonskābēm atšķeļot halogēnūdeņradi.

Latexs /latex; латекс/ — no kaučukaugiem (hevejas, gvajulas, koksagīza) iegūta piensula.

Leikosavienojumi /leuco compounds; лейкосоединения/ — organisko krāsvielu reducētās formas, kas šķīst ūdenī un sārmos. Leikosavienojumus gaisa skābeklis viegli oksidē par nešķīstošām krāsvielām.

Lipīdi /lipids; липиды/ — karbonskābju (palmitīnskābes, stearīnskābes, oleīnskābes, linolskābes u. c.) un glicerīna vai augstāko spirtu atvasinājumi.

Lipoproteīdi /lipoproteids; липопротеиды/ — vienkāršo olbaltumvielu un lipīdu (tauku un fosfatīdu) kompleksi.

Luminiscence /luminescence; люминесценция/ — vielas elektromagnētiskais starojums ar lielu spīdēšanas ilgumu. To sauc arī par auksto gaismu, jo vielas var luminiscēt pat ļoti zemā temperatūrā.

Luminofori /luminoophores; люминофоры/ — luminiscējošas vielas, kurās notiek dažādu enerģijas veidu pārvēršana gaismas enerģijā.

Metabolisms /metabolism; метаболизм/ — dzīvajos organismos norisošas vielu biķīmiskās pārvērtības (vielmaiņa).

Metālorganiskie savienojumi /metallo-organic compounds; металлоорганические соединения/ — elementorganiskie savienojumi, kuros metāls tieši saistīts ar oglekli ($-\overset{|}{\text{C}}-\text{M}$).

Metilēngrupa (metilēns) /methylene group; метиленовая группа/ — sk. karbēni.

Metilgrupa /methyl group; метильная группа/ — alkāna atlikums CH_3 , kurā ir par vienu H atomu mazāk kā metāna molekulā.

Metilēšana /methylation; метилирование/ — metilgrupas CH_3 ievadīšana organisko savienojumu molekulā.

Metīngrupa /methyne group; метиновая группа/ — atomu grupējums $-\overset{|}{\text{C}}\text{H}$.

Metoksigrupa /methoxy group; метоксильная группа/ — metilspirta atlikums, kurā nav hidroksilgrupas ūdeņraža atoma (CH_2O).

Monosaharīdi /monosaccharides; моносахариды/ — vienkāršie ogļhidrāti, kas nehidrolizējas.

Monomēri /monomers; мономеры/ — mazmolekulāri savienojumi, kuriem reaģējot savstarpēji vai ar citu savienojumu molekulām veidojas polimēri.

Mutarotācija /mutarotation; мутаротация/ — optiski aktīvas vielas spēja mainīt polarizētas gaismas polarizācijas plaknes griešanas leņķi (tikko pagatavotā šķīdumā).

Nitrēšana /nitration; нитрование/ — nitrogrupas NO_2 ievadīšana organisko savienojumu molekulās.

Nitrīli (cianīdi) /nitriles; нитрилы/ — karbonskābju funkcionālie atvasinājumi, kuru molekulā ir viena vai vairākas cianogrupas $-\text{C}\equiv\text{N}$.

Nitrogrupa /nitro group; нитрогруппа/ — nitrosavienojumu funkcionālā grupa NO_2 , kas ir saistīta ar oglekļa atomu.

Nitrosavienojumi /nitro compound; нитросоединения/ — organiskie savienojumi, kuru molekulās ir viena vai vairākas nitrogrupas, kas pievienotas oglekļa atomiem.

Nukleofilie reaģenti /nucleophilic reagents; нуклеофильные реагенты/ — elektron-donoras daļiņas, anjoni vai neitrālas molekulas (HO^\ominus , RO^\ominus , Cl^\ominus , R^\ominus , H^\ominus , alkēni, alkadiēni, arēni u. c.).

Nukleoproteīdi /nucleoproteins; нуклеопротеиды/ — nukleīnskābju un olbaltumvielu kompleksi. Iedala pēc nukleoproteīdā ietilpstošās nukleīnskābes (DNS vai RNS).

Nukleotīdi /nucleotides; нуклеотиды/ — nukleozīdu fosforskābes esteri; esterificēta ir nukleozīda molekula esošā ogļhidrāta (ribozes vai dezoksiribozes) hidroksilgrupa 3'- vai 5'- vietās).

Nukleozīdi /nucleosides, нуклеозиды/ — organiski savienojumi, kuros ogļhidrāts (riboze vai dezoksiriboze) saistīts pie slāpekļa bāzes ar glikozīdisko saiti.

Ogļhidrāti /carbohydrates; углеводы/ — polihidroksialdehīdi un polihidroksiketoni un to atvasinājumi. Iedala monosaharīdos, oligosaharīdos un polisaharīdos (sk.)

Ogļūdeņraži /hydrocarbons; углеводороды/ — savienojumi, kuru molekulas veidotas no oglekļa un ūdeņraža atomiem. Pēc oglekļa atomu sakārtojuma ogļūdeņražu iedala acikliskajos un karbocikliskajos savienojumos (sk.).

Oksīmi /oximes; оксими/ — aldehīdu un ketonu atvasinājumi, ko iegūst reakcijā ar hidroksilamīnu; satur atomu grupējumu $\text{C}=\text{NOH}$.

Oksosintēze /oxonation; оксосинтез/ — karbonilēšanas reakcijas. Alkēnu un spirtu reakcijā ar CO un H_2 kobalta (niķeļa) katalizatoru klātbūtnē, paaugstinātā temperatūrā un spiedienā iegūst aldehīdus, ketonus, spirtus un karbonskābes.

Olbaltumvielas /proteins; белки/ — lielmolekulāri organiskie savienojumi, kas sastāv no aminoskābju atlikumiem. Olbaltumvielu biosintēzē piedalās ≈ 20 dažādas α -aminoskābes.

Olefīni /olefins; олефины/ — alkēnu triviālais nosaukums.

Oligosaharīdi /oligosaccharides; олигосахариды/ — ogļhidrāti, kuru molekula ir līdz 10 monosaharīdu atlikumi. Visplašāk izplatītie oligosaharīdi ir disaharīdi, kuriem hidrolizējoties veidojas monosaharīdi.

Orientācija /directing; ориентирование/ — aizvietotāja stāšanās vieta jau aizvietotā arēna ciklā elektrofilajās aizvietošanas reakcijās.

Parafīni /paraffins; парафины/ — alkānu triviālais nosaukums.

Pāresterificēšanās /transesterification; перэстерификация/ — karbonskābju esteri reakcijas ar spirtiem. Karbonskābju esteri reaģē ar spirtiem alkoholāta klātbūtnē.

Pārziepošana /saponification; омыление/ — tauku un eļļu šķelšana (hidrolīze ar sārmu).

Peptīdgrupa /peptides group; пептидная группа/ — atomu grupējums $-\text{C}-\text{N}-$, kas saista aminoskābju atlikumus peptīdos.

Peptīdi /peptides; пептиды/ — vielas, kas rodas, ar peptīdsaitēm saistoties aminoskābju atlikumiem. Peptīdus var uzskatīt arī par olbaltumvielu fragmentiem. Iedala dipeptīdos, tripeptīdos, oligopeptīdos un polipeptīdos.

Peptīdsaitē (amīdsaitē) /peptide bond (peptide linkage); пептидная связь/ — saista α -aminoskābju atlikumus olbaltumvielu (proteīnu) molekulās. Peptīdsaitē veidojas, reaģējot vienas aminoskābes molekulas aminogrupai ar otras aminoskābes molekulas karboksilgrupu.

Pīrolīze /pyrolysis; пиролиз/ — organisko vielu sadalīšanās augstā temperatūrā.

Plastifikators /plasticizer; пластификатор/ — viela, ko pievieno polimēram, lai pa-

lielinātu tā elastību un salizturību. Atvieglo polimēra samaisīšanu ar citiem komponentiem, kā arī pārstrādi.

— **Polarimētrs** /polarimeter; поляример/ — iekārta, ar ko nosaka polarizācijas plaknes pagriešanas leņķi, gaismai ejot caur optiski aktīvu vielu.

— **Polaritāte** /polarity; полярность/ — raksturo elektronu blīvuma sadalījumu starp saistīto atomu kodoliem. Polaritāti raksturo ar saites dipolmomentu.

— **Polikondensācija** /polycondensation; поликонденсация/ — polimēru sintēzes process, kurā reaģē monomēru funkcionālās grupas un izdalās mazmolekulārs savienojums.

— **Polimērs** /polymer; полимер/ — lielmolekulārs savienojums, ko iegūst no monomēra.

— **Polymerizācija** /polymerization; полимеризация/ — polimēru sintēzes process; makromolekulas veidojas ķēdes reakciju rezultātā.

— **Polisaharīds** /polysaccharide; полисахарид/ — lielmolekulāri ogļhidrāti, kuru molekulās ir desmit un vairāk monosaharīdu atlikumu, kas saistīti ar glikozīdisko saiti.

— **Projekcijformula** /projection formula; проекционная формула/ — formula telpisko izomēru — enantiomēru (spoguļizomēru) attēlošanai.

— **Prostētiskā grupa** /prosthetic group; протетическая группа/ — neorganiskas un organiskas vielas, kuras, piesaistoties proteīna makromolekulai, veido proteīdus.

— **Proteīdi** /proteides; протиды/ — saliktas olbaltumvielas, kurās bez aminoskābēm ietilpst neolbaltumvielu komponenti (fosforskābes atlikumi, ogļhidrātu atlikumi, lipīdi, porfirīna tipa krāsvielas, nukleīnskābes).

— **Proteīni** /proteins; протенины/ — vienkāršākās olbaltumvielas, kuras hidrolizējot iegūst tikai α -aminoskābes.

— **Racemāts** (racēmiskais maisījums) /racemate; рацемат (рацемическая смесь)/ — optiski neaktīvs maisījums, kurā (+)-izomērs un (–)-izomērs ir vienādi daudzumā.

— **Racemizācija** /racemation; рацемизация/ — process, kurā optiski aktīva viela daļēji vai pilnīgi zaudē savu optisko aktivitāti, vienam optiskajam antipodam pārvēršoties par otru optisko antipodu. Racemizācijas procesā optisko antipodu daudzumi kļūst vienādi.

— **Rezonanses teorija** /resonance theory; теория резонанса/ — raksturo elektronu blīvuma sadalījumu konjugēto organisko savienojumu molekulās. Modelējot molekulā elektronu blīvuma sadalījumu, var noteikt saīšu dabu, reaģētspēju un reakcijas centrus.

— **Ribonukleīnskābes RNS** /ribonucleic acids RNA; рибонуклеиновые кислоты РНК/ — polinukleotīdi (sk.), kas sastāv no ribonukleotīdu atlikumiem. Izšķir transporta ribonukleīnskābes (t-RNS), ribosomālās ribonukleīnskābes (r-RNS) un informācijas ribonukleīnskābes (i-RNS).

— **Ribonukleoproteīdi** /ribonucleoproteides; рибонуклеопротиды/ — ribonukleīnskābju un olbaltumvielu kompleksi.

— **Ribosomālās ribonukleīnskābes r-RNS** /ribonucleic acid; рибосомная рибонуклеиновая кислота/ — ribosomu struktūras elements, kas veido 80% no šūnas korējā ribonukleīnskābju daudzuma.

— **Riformings** /reforming; риформинг/ — naftas produktu pārstrāde par augstoktāna benzīnu (oktānskaitlis 90–95) un arēniem.

— **Sintētisks** /synthetic; синтетический/ — savienojums vai viela (materiāls), kuru iegūst sintēzes ceļā no vienkāršākiem savienojumiem, piemēram, sintētiskās šķiedras, sintētiskais kaučuks un citi sintētiskie lielmolekulārie savienojumi, ārstniecības vielas.

— **Sintēze** /synthesis; синтез/ — sarežģītāku savienojumu iegūšana no vienkāršākiem ķīmiskiem savienojumiem vai elementiem. Organisko savienojumu iegūšanu sauc par organisko sintēzi.

— **Spirīti** /alcohols; спирты/ — savienojumi, kuru molekulās ir viena vai vairākas hidroksilgrupas. Iedala atkarībā no ogļūdeņraža atlikuma uzbūves un hidroksilgrupu skaita,

Spoguļizomēri (optiskie izomēri) /optical isomers; зеркальные изомеры/ — sk. enantiomēri.

Stereoizomērija (telpiskā izomērija) /stereoisomerism; пространственная изомерия/ — izomērija, kas saistīta ar atšķirīgu atomu sakārtojumu telpā.

Steroidi /steroids; стероиды/ — fizioloģiski aktīvas organiskas vielas, kuru pamatelements ir ciklopentānperhidrofenantrēna cikls. Plaši izplatīti augu un dzīvnieku organismos.

Stereoķīmija /stereochemistry; стереохимия/ — ķīmijas nozare, kas pēti molekulu telpisko uzbūvi un tās ietekmi uz vielu fizikālajām un ķīmiskajām īpašībām.

Struktūras izomērija /structural isomerism; структурная изомерия/ — izomērija, kas saistīta ar atomu un saišu atšķirīgu sakārtojumu molekulā vai ar ķīmisko saišu dažādību. Izšķir skeleta un stāvokļa struktūras izomēriju.

Sulfurēšana /sulfonation; сульфирование/ — sulfogrupas ($-SO_3H$) ievadīšana organiskā savienojuma molekulā.

Tauki (lipīdi) /fats; жиры/ — glicerīna un taukskābju (sk.) esteri.

Taukskābes /fatty acids; жирные кислоты/ — piesātinātas un nepiesātinātas alifātiskās monokarbonskābes ar nesazarotu struktūru, kuras ietilpst taukos, eļļās un vaskos (palmitīnskābe, stearīnskābe, laurīnskābe, oleīnskābe u. c.).

Tautomērija /tautomerism (tautomery); таутомерия/ — ķīmisko savienojumu dinamiskā izomērija, saistīta ar izomēru (tautomēru) savstarpējo pārvēršanos, veidojoties tautomēro formu līdzsvara maisījumam.

Termoplasti (termoplastiskie polimēri) /thermoplastics; термопласты/ — apgriezeniski cietējošie jeb termoplastiskie polimēri ar lineāras vai sazaratas uzbūves makromolekulām. Kausējuma stāvoklī tie spēj pieņemt noteiktu formu un atdzīstot sacietē. Pāreju *cieta viela—kausējums* iespējams daudzkārt atkārtot.

Terpēni /terpadienes; терпены/ — cikloheksāna atvasinājumi ar vairākām dubultsaitēm molekulā, kā arī bicikliskie savienojumi. Sastopami ēteriskajās eļļās, terpentīnā un skuju koku sveķos.

Transporta ribonukleīnskābe t-RNS /transfer ribonucleic acid t-RNS; транспортная рибонуклеиновая кислота/ — saista un pārnes aminoskābes uz ribosomām (olbaltumu vielu biosintēze). Nodrošina aminoskābju secību atbilstoši ģenētiskajam kodam.

Uretāni (karbamāti) /urethans; уретаны/ — karbamīnskābes esteri $R'R''NCOOR$, kur R' , R'' , R — ogļūdeņražu atlikumi. Uretāna atvasinājumus izmanto farmaceutisko preparātu un herbicīdu ražošanā.

Valdena apgriezenība /Valden inversion; Валденовское обращение/ — optiski aktīva savienojuma telpiskās konfigurācijas maiņa nukleofilās aizvietošanas reakcijā, kas noris pie asimetriskā oglekļa atoma. Raksturīga halogēnkarbonskābēm, aminoskābēm, hidroksiskābēm, ogļhidrātiem un citiem optiski aktīviem savienojumiem.

«Vannas» konformācija /boat form; ванны (лодки) форма/ — viena no cikloheksāna molekulas izliektām formām, kas atgādina vannas (laivas) formu: divi C atomi «vannas» galos ir plaknes vienā pusē.

Virknes-cikla izomērija /ring chain tautomerism; кольчато-цепная изомерия/ — ķīmisko savienojumu savstarpējā pāreja, kas saistīta ar atomu sakārtojumu virknē vai ciklā, nemainoties molekulmasai un sastāvam. Tai pamatā ir skeleta un stāvokļa izomērija.

Viskoze /viscose; вязкоза/ — celulozes ksantogenāta šķīdums atšķaidītā nātrija hidroksīda šķīdumā. Izmanto viskozes šķiedru, plēvju un mākslīgās ādas ražošanā.

Ziepes /soap; мыло/ — augstāko taukskābju (sk.) sāļi, kuriem pievienotas dažādas piedevas. Taukskābju nātrija sāļi ir cietās ziepes, bet kālija sāļi — šķidrās ziepes.

PERSONU RĀDĪTAJS

Alders K. 80, 420
 Anufrijevs E. 480
 Arbuzovs A. 255
 Artjomenko A. 479, 480

Bajjers A. 96
 Baljons H. 479
 Baslers G. 480
 Bercēliuss J. 5, 7
 Bergiuss F. 56
 Bertlo M. 6
 Bērs M. 25, 28
 Bišlers A. 436
 Bivans R. 317
 Boids R. 479
 Borodins A. 268
 Bors N. 9, 24
 Breslovs R. 479
 Bugērs P. 25, 28
 Butļerovs A. 7, 465

Cerevitinovs F. 246
 Ciglers K. 465

Cičibabins A. 431
 Cugajevs L. 246, 412

Dēriņš V. 443
 De Pjui C. 479
 Dērmers O. 480
 Dilss O. 80, 420
 Dimā Z. 5, 7
 Dņeprovskis A. 479
 Dzintare Z. 479
 Džouls Dž. 479

Eļtekovs A. 164
 Erlenmeijers E. 164
 Eplikvists D. 479
 Ešenmozers A. 424

Faradejs M. 104
 Fēlings H. 290
 Fišers E. 294, 426
 Fišers H. 423, 424
 Folhards J. 367
 Folkers K. 424

Frenklends E. 6
 Fridels S. 108, 281, 354, 356

Gatermanis L. 282
 Ginsburgs O. 480
 Grandbergs I. 479, 480
 Griņjārs V. 136
 Griss P. 229
 Groms A. 443

Hančs A. 432
 Havins Z. 479
 Heiverts V. 297
 Hēls K. 367
 Hikelis E. 124
 Horāns H. 448
 Hofmanis A. 214, 215
 Hramkins M. 480
 Huks R. 29

Ingolds K. 293

Janovska L. 479
 Janovskis S. 480
 Jerjomenko T. 479
 Jeršovs B. 480
 Jofe V. 480
 Jonins B. 480
 Jurjevs J. 416

Kacs R. 480
 Kalniņš M. 479
 Kaļķis V. 479
 Kaničaro S. 285
 Kāns R. 293
 Kārklīņš R. 379
 Kekulē A. 5, 7, 8, 104, 110
 Kļazens L. 286
 Knēvenāgels E. 332
 Kohs J. 282
 Kolbe H. 6, 371
 Koļcovs A. 480
 Konovalovs M. 59, 201
 Koselis V. 9
 Kostikovs R. 480
 Kraftss Dž. 108, 281, 354, 356
 Kriks F. 447

- Kross H. 317
 Kroufuta-Hodžkina D. 424
 Kružalovs B. 174
 Kučerovs M. 87
 Küpers A. 7
 Kupletska N. 480
- Lamberts J. 25, 28
 Lebls Z. 8
 Lengmīrs I. 9
 Lībigs J. 5, 7, 285
 Lorāns O. 7
 Lūiss G. 9
- Lebedevs S. 81
- Marčs Dž. 480
 Markovņikovs V. 71, 276
 Merifilds R. 397
 Mironovs V. 480
 Miščenko G. 480
 Morils T. 480
 Morisons R. 479
- Napirājskis B. 436
 Nata D. 465
 Neilands O. 479
 Neimanis E. 479
 Nobels A. 172
- Nečajevs A. 479
 Ņekrasovs V. 480
- Pacaks I. 479
 Perkins V. 285
 Petrovs A. 479, 480
 Piktē A. 443
 Potehins A. 480
 Pisarenko A. 479
 Polings L. 11, 16
 Potapovs V. 479
 Prelogs V. 293
- Rainharts K. 479
 Razins V. 480
 Reformātskis S. 370, 371
 Repe V. 323, 334
- Ricke E. 424
 Rodionovs V. 381
- Saiks P. 479
 Sergejevs P. 174, 274
 Silversteins R. 480
 Skraups C. 436
 Sleiters Z. 16
 Smits E. 424
 Smits G. 479
 Smoljina T. 480
 Strells M. 423
- Sēle K. 172
 Smits J. 286
 Smits R. 371
 Sorlemmers K. 5
 Srēdingers E. 13
 Stolls A. 423
 Sveicers E. 316
- Teilors G. 479
 Tempikova T. 479
 Ternejs A. 479
 Tikunova I. 480
 Tjukavkina N. 479
 Troščenko A. 479
- Odris R. 174, 274
 Ulmanis F. 187
- Vacuro K. 480
 Valdēns P. 135, 379
 Valters R. 480
 Vasiljeva N. 480
 Van't Hofs J. 8
 Vēlers F. 6, 7, 84, 285, 412
 Viljamsons A. 159
 Vilkinss M. 447
 Višteters R. 423
 Vircs A. 56, 268
- Zaicevs A. 136, 161
 Zandmeijers T. 145, 232
 Zeļinskis N. 367
 Zilņins N. 221
- Zerārs S. 7

ALFABĒTISKAIS RĀDĪTAJS

- Ābolskābe 135, 378
 D(-)-ābolskābe 372
 L(+)-ābolskābe 372
 DL-ābolskābe 372
 Acetaldehīda acetāli 268
 — aldolā kondensācija 269
 — fenilhidrazons 271
 — fizikālās īpašības 263
 — iedarbība ar amonjaku 270
 — — — ciānūdenradi 267
 — — — spirtiem 267
 — iegūšana 87, 90, 139, 262
 — izmantošana 154, 273
 — polimerizācija 270
 Acetaldehīds 258, 263, 273
 Acetaldimīns 270
 Acetanilīds 227
 Acetanhidrīds (sk. etiķskābes anhidrīds)
 Acetāli 267
 Acetamīds 215, 348, 351, 358
 Acetanilīds 225, 227
 Acetāti 327, 330, 358
 Acetātzīds 317
 Acetetiķstera alkilēšana un acilēšana 401, 402, 403
 — iedarbība ar amonjaku 403
 — — — alkoholātu 402
 — — — ciānūdenradi 402
 — halogēnēšana 402
 — iegūšana 399
 — izmantošana 404
 — ketonšķelšana 403
 — reducēšana 402
 — sāļi 401
 — skābju šķelšana 403
 Acetetiķsteris 400, 404
 Acetetiķskābe 400
 Acetilceluloze 317
 Acetilēni 89
 Acetilēna ciklotrimerizācija 88, 109
 — dimerizācija 88
 — fizikālās īpašības 85
 — hidratācija 87
 — iedarbība ar alkanoliem 88
 — — — ciānūdenradi 88
 — — — etiķskābi 88
 — — — nātrija amīdu 89
 — iegūšana 84, 85
 — izmantošana 90, 94
 — oksidēšana 88
 — polimerizācija 88
 — telpiskais raksturojums 86
 Acetilēns 6, 89
 2-acetilfurāns 420
 Acetilhlorīds 218, 347, 349, 354
 2-acetilindols 427
 α-acetiloksipropionskābe 377
 2-acetilpirols 421
 2-acetiltofēns 422
 Acetofenons 280, 284
 — iegūšana un izmantošana 111, 281, 287
 Acetona fizikālās īpašības 263
 — iedarbība ar hidrazīnu 271
 — — — hidroksilamīnu 270
 — — — magnijorganiskajiem savienojumiem 268
 — iegūšana 139, 260, 261
 — izmantošana 155, 477
 — halogēnēšana 138
 — pirolīze 278
 — reakcija ar nātrija hidrogēnsulfītu 267
 Acetonciānhidrīns 334
 Acetonitrils 214, 353, 355
 Acetons 259, 273
 Aciditāte, C—H, nitroalkānu 204
 — N—H aminoskābju 385
 — O—H, alkanolu 158
 — — aminoskābju 385
 — arēnmonokarbonskābju 324, 336
 — arenolu 175
 — arēnpolīkarbonskābju 342
 — dikarbonskābju, nepiesātināto 342
 — — — piesātināto 342
 — fenola 175
 — glicerīna 171
 — — halogēnkarbonskābju 368
 — — monokarbonskābju 326
 Aciditātes konstante 217, 224
 Acidofobi savienojumi 418
 Acikliskie savienojumi 45
 α-acilacetetiķsteris 401
 Acilēšana, acetetiķstera 401, 402
 — alkanolu 354, 356
 — alkilamīnu 218

- Acilēšana, alkoholātu 159
 — aminoskābju 386
 — aminu 218
 — amonjaka 351, 356
 — arēnu 111, 113, 281, 356
 — arilamīnu 225
 — β -dikarbonilsavienojumu anjonu 401
 — fenolātu 176
 — fenolu 176
 — furāna 420
 — glicīna 386
 — heksožu 304
 — pirola 421
 — tiofēna 422
 — ūdens 356
 — ūdeņraža peroksīda 352
 Acilētāji, diketēns 279
 — fosgēns 180, 408
 — ftalskābes anhidrīds 122, 474
 — hlroglskābes esteri 408
 — karbonskābju anhidrīdi 113, 377, 378
 — — halogenīdi 386
 — ūretāni 409, 410
 Acilfenoli 176
 N-acilglicīns 386
 Acilgrupa 320
 Acilgrupu nosaukumi 321
 Acilija jons 113
 Acilperoksīdi 349, 358
 — oksidētāji 361
 Acilperoksīdu iegūšana 352
 — izmantošana 361
 — termiskā sadalīšana 359
 Aci-nitroalkāni 204
 Adenīns 441, 447
 Adenozīns 446
 Adipīnskābe 178, 179, 274, 338, 340, 344, 475
 Adipīnskābes dinitrils 220, 340, 349, 353, 355
 — izmantošana 361
 — kalcija sāls 94
 Adipodinitrils (sk. adipīnskābes dinitrils)
 Aglīkons 308
 Akrilamīds 333
 Akrilāti 333
 Akrilhlorīds 333
 Akrilnitrils 90, 333, 349, 353, 355, 458
 — izmantošana 361
 Akrilskābe 321, 333
 — fizikālās īpašības 324
 — iegūšana 334
 Akroleīns 259, 276
 Akroleīna fizikālās īpašības 275
 — hidrogenēšana 277
 — iegūšana 171, 275
 — izmantošana 277
 Aksīālie aizvietotāji 97
 Aktīvā metilēngrupa 401
 — ūdeņraža noteikšana 246
 Aktivētie esteri 356
 α -alanīns 366, 369, 380, 383, 385
 β -alanīns 366
 Albumīni 389, 390
 Aldehidgrupa 257
 Aldehīdu atšķirīgās īpašības 290
 — ledalījums 257
 — nepiesātināto, iedarbība ar elektrofilajiem reagentiem 276
 — — — nukleofilajiem reagentiem 276, 431
 — — fizikālās īpašības 275
 — — iegūšana 274
 — — saīsu polaritāte 275
 — nomenklatūra 258, 259
 — piesātināto, aldolā kondensācija 268, 269
 — — bromēšana 271
 — — enolizācija 271
 — — fizikālās īpašības 262
 — — hidrogenēšana 266
 — — iedarbība ar amonjaku un amonjaka atvasinājumiem 270, 271
 — — — bisulfītu 267
 — — — cianūdeņradi 267
 — — — fosfora(V) hlorīdu 138, 271
 — — — magnijorganiskajiem savienojumiem 268
 — — — nukleofilajiem reagentiem 265
 — — — alkanoliem 267
 — — iegūšana 260
 — — infrasarkanie absorbcijas spektri 264
 — — oksidēšana 272
 — — polimerizācija 269
 — — saīsu garums un polaritāte 264
 — — svarīgākie pārstāji 273
 Aldehidkarbonskābes (sk. aldehīdskābes)
 Aldehīdketoni 287
 Aldehīdskābes 320, 366, 398
 — iegūšana 398
 Aldoheksozes 295, 296, 298
 Aldoksīmi 270, 284
 Aldolā kondensācija 268, 269
 Aldols 269
 Aldopentozes 295, 296, 297, 417
 Aldotetrozes 296
 Aldozes 295
 Alicikliskie savienojumi 45, 91
 — — fizikālās īpašības 95
 — — ledalījums un izomērija 92
 — — iegūšana 93
 — — izmantošana 99
 — — ķīmiskās īpašības 97
 — — nomenklatūra 93
 Alifātiskie savienojumi 45
 Alilhlorēšana 141
 Alilhlorīda iegūšana 141
 — izmantošana 165, 171
 — reakcijas 143
 Alilkatjons 143
 Alilspirts 164, 171, 275
 Alizarīns 122, 240
 Alkadiēni 51, 76
 — izolētie 76
 — konjugētie 76

- Alkadiēni, kumulētie 76
- nomenklatūra 76
- Alkadiēnu-1,3 fizikālās īpašības 77, 78
- halogēšana 79
- hidroģenēšana 79
- iedarbība ar halogēnūdepražiem 79
- iegūšana 77
- pārskats 82, 83
- pievienošanas reakcijas 79, 80
- polimerizācija 80
- saišu daba 78
- telpiskais raksturojums 78
- Alkaloidi 442
- Alkāndiamīni 220
- Alkāndiazonija sāļi 219
- Alkāni 51, 52, 64, 65
- Alkānu absorbcijas spektri 26
- fizikālās īpašības 57
- hlōrēšana 59
- homologiskā rinda 53
- iegūšana 56
- izmantošana 61, 62
- izomērija 54
- konformācijas 57, 58
- kreklings un pirolīze 61, 63
- nitrēšana 59
- nomenklatūra 52, 55
- oksidēšana 60
- pārskats 64, 65
- sulfohlōrēšana 60
- sulfooksidēšana 60
- telpiskais raksturojums 57, 58
- Alkanoli, otrējie 153, 160
- pirmējie 153, 160
- trešējie 153, 160
- Alkanolu aciditāte 158
- asociācija 156
- dehidratēšana 161
- dehidroģenēšana 260
- fizikālās īpašības 156
- iedarbība ar amidiem 358
- — — halogēnūdepražiem 160
- — — karbonskābēm 159
- — — karbonskābju anhidrīdiem un halogēnanhidrīdiem 356
- — — nitrilēm 359
- iegūšana 153, 156
- infrasarkanie absorbcijas spektri 157
- izmantošana 162
- — — ēteru iegūšanai 162
- izomērija un nomenklatūra 152, 153
- oksidēšana 159
- Alkanolu reakciju tipi 158
- Alkānsulfoskābes 195, 196, 198
- Alkānsulfoskābju hlōrīdi (alkānsulfohlōrīdi) 196
- Alkāntioli 193, 194
- Alkāni 51, 65, 75
- Alkēnu absorbcijas spektri 27
- dehidroģenēšana 68
- dubultsaites polarizācija 12
- fizikālās īpašības 68
- halogēšana 70, 137, 141
- hidratācija 71, 153
- hidroformilēšana 155, 261
- hidroģenēšana 70
- identificēšana 72
- iedarbība ar halogēnūdepražiem 71, 131
- iegūšana 67, 68, 161
- izomērija 65, 68
- π kompleksu veidošanās un reakcijas 70, 71
- nomenklatūra 65, 67
- oksidēšana 71, 72
- ozonēšana 72
- polimerizācija 72, 465
- saišu daba 69
- telpiskais raksturojums 69
- termokīmiskās enerģijas 70
- Alkenilēteri 88
- Alkenilgrupa 233
- Alkenoli 164
- Alkīdsvēki 474
- Alkilamīnu acilēšana 218
- alkilēšana 214
- asociācija 216
- bāziskums 217
- fizikālās īpašības 215
- iedarbība ar slāpekļskābi 219
- iegūšana 214
- infrasarkanie absorbcijas spektri 216
- telpiskais raksturojums 216
- Alkilāru katalītiskā oksidēšana 335, 340
- Alkilārlēteru iegūšana 176
- izmantošana 191
- nomenklatūra 186
- šķelšanās reakcijas 189
- telpiskais raksturojums 188
- Alkilarilketonu elektrofilās aizvietošanas reakcijas 283, 284
- fizikālās īpašības 282
- iegūšana 281
- izmantošana 287
- ķīmiskās īpašības 283, 284
- O-alkilditiooģskābes sāļi 406, 408, 412, 413
- Alkilēšana, acetēķestera 401, 403
- alkanolu 159
- aminoskābju 386
- amīnu 222
- amonjaka 214
- arēnu 108, 113
- arilamīnu 222
- benzola 111, 113
- cianīdžona 353
- β -dikarbonilsavienojumu anjonu 401
- fenolātu 176
- fenolu 176
- fosfīnu 255
- fosforpaskābes esteru 255
- heksozu 303
- hinolīna 438
- indola anjona 427
- ksantogēnātu 412
- nitrītu 202

- Alkilešana, piridīna 434
 — pirola anjona 421
 — sulfīdu 194
 — tiolātu 194
 — tiourinvielas 411
 — urinvielas 411
 Alkilētāji, alkanoli 221, 222, 303
 — alkēni 73, 74
 — dialkilsulfāti 304
 — etilēnoksidis 190
 — halogēnoglūdeņraži 214, 222, 411
 Alkilgrupa 54
 Alkilgrupu nosaukumi 54
 Alkilhalogēnsilāni 247, 249
 N-alkilhinolīnija sāļi 438
 Alkilkarbonāti 407
 Alkiloksonija katjoni 160
 N-alkilpiridīnija sāļi 434
 Alkilsilāni 247, 249, 252
 Alkilsulfāti 71, 153
 Alkilurinviela 411
 Alkīni 52, 83, 91
 — aizvietošanas reakcijās 89
 Alkīnoli 164
 Alkīnu ciklotrimerizācija 88
 — fizikālās īpašības 85
 — halogēnēšana 87, 137
 — hidratācija 262
 — hidroģenēšana 86
 — iedarbība ar elektrofilajiem reaģentiem 86, 87
 — — — etiķskābi 88
 — — — halogēnūdeņražiem 87, 131, 141
 — — — nukleofilajiem reaģentiem 87
 — — — metālu sāļiem 89
 — — — spirtiem 88
 — — — ūdeni 87
 — iegūšana 84, 85
 — izomērija 84
 — nomenklatūra 83, 84
 — oksidēšana 88
 — oligomerizācija 88
 — polimerizācija 85
 — saīsu daba 86
 — telpiskais raksturojums 86
 Alkīnīlgrupa 83
 Alkoholāti 158, 159
 Alkoksirēni 189
 Alkoksīdi (sk. alkoholāti)
 Alkoksigrupa 186
 o-alkoksinitrobenzols 209
 Allēns 76
 Alumīnījorganiskie savienojumi kā polimerizācijas katalizatori 463, 465
 Alumīnījorganisko savienojumu iegūšana 244
 — — izmantošana 247
 Alvorganiskie savienojumi 242, 243
 Amīdi 327, 348
 Amīdopirīns 429
 Amīdsāte 390
 Amīdu noārdīšana 215
 Amigdalīns 308
 Amilopektīns 313, 314
 Amiloze 313, 314
 Amīni, otrējie 211, 214
 — pirmējie 211, 214
 — trešējie 211, 214
 Aminoalkāni 211
 2-aminoantrahinons 240
 Aminoarēnkarbonskābes 366
 p-aminobenzosulfoskābe 227
 o-aminobenzoskābe 381, 384, 387
 p-aminobenzoskābe 198, 381, 384, 387
 Aminodikarbonskābes 383
 Aminodzintarskābe (sk. asparagīnskābe)
 Aminoetiķskābe (sk. glicīns)
 α-amino-β-fenilpropionskābe (sk. fenilalanīns)
 α-aminoγlutārskābe (sk. glutamīnskābe)
 Aminogrūpa 211, 233
 Aminogrupas aizsargāšana 227
 2-aminohinolīns 438
 2-amino-p-4-imidazolīpropionskābe (sk. histidīns)
 α-amino-β-(3-indolil)-propionskābe (sk. triptofāns)
 α-aminoizobaldriānskābe (sk. valīns)
 α-aminoizokapronskābe (sk. leicīns)
 α-aminokarbonilsavienojumi 440
 Aminokarbonskābes (sk. aminoskābes)
 α-aminokarbonskābes 366, 380
 β-aminokarbonskābes 366, 381
 β-aminokrotonskābes esteri 403
 α-amino-β-merkaptopropionskābe (sk. cisteīns)
 α-amino-β-metilaldriānskābe (sk. izoleicīns)
 α-amino-γ-metiltiosviestskābe (sk. metionīns)
 α-amino-β-(p-hidroksifenil)-propionskābe (sk. tirozīns)
 α-amino-β-hidroksipropionskābe (sk. serīns)
 α-amino-β-hidroksisviestskābe (sk. treonīns)
 2-amino-6-oksopurīns 441
 o-aminonitrobenzols 209
 2-aminopiridīns 434
 Aminoplasti (sk. putplastī)
 α-aminopropionskābe (sk. aminopropionskābe)
 6-aminopurīns 441
 Aminoskābes 320, 366, 380
 α-aminoskābes, neizstājamās 387
 β-aminoskābes 381, 387
 α-aminoskābju aciditāte 385
 — genētiskais kods 449
 — acilēšana 386
 — amīdi 386
 — aminogrupas reakcijas 386
 — ciklizācijas reakcijas 386
 — dipeptīdu veidošanas 386
 — esteri 386
 — fizikālās īpašības 381
 — iedalījums un nomenklatūra 366

- α-aminoskābju iegūšana 380
- iekšējie sāļi (betaini) 382
- kvalitatīva noteikšana 391, 392
- vara sāļu veidošanās 386
- rentgenstruktūranalīze 384
- svarīgākie pārstāvji un izmantošana 387
- telpiskā izomērija un optiskā aktivitāte 381, 383
- telpiskais raksturojums 385
- β-aminoskābju atšķelšanas reakcijas 387
- iegūšana 381
- γ- un δ-aminoskābju ciklizācijas reakcijas 387
- β-aminosviestskābe 381
- γ-aminosviestskābes laktāms 387
- Aminu iedalījums 211
- nomenklatūra 211, 212, 213
- Amonija sāļi, aizvietotie 215
- — — telpiskais raksturojums 216
- Anabazīns 442
- Anizols 176, 186, 188, 189, 191
- Anilīna bāziskums 224
- bromēšana 226
- diazotēšana 226
- fizikālās īpašības 222
- iegūšana 208, 221
- izmantošana 227
- nitrēšana 227
- oksidēšana 227
- sulfurēšana 227
- Anilīns 147, 213
- Anisaldehīds 280, 284
- Anomēri 297, 299, 300
- Antibakteriālie līdzekļi 198
- Antibiotikas 430
- Antifrizi 169
- Antociāni 308, 440
- Antociānīdīni 440
- Antracēna fizikālās īpašības 116, 117
- halogenēšana 119
- iegūšana 116
- izmantošana 122
- oksidēšana 119
- sulfurēšana 119
- Antracēns 121
- Antracēnsulfoskābes 119
- Antrahinonkrāsvielas 239, 240, 241
- Antrahinons 122, 240
- Antrahīnskābe 387
- Arbuzova pārgrupēšanās 255
- Arēndiazonija sāļu azosametināšanās 231
- — — fizikālās īpašības 230
- — — iedarbība ar cianīdiem 231, 232
- — — — halogēniem 232
- — — — nukleofilajiem reaģentiem 231
- — — — sārnu 230
- — — iegūšana 229, 230
- — — reakcijas ar slāpekļa izdalīšanos 231, 232
- — — reducēšana 231
- — — sadalīšanās ūdenī 232
- — — šķīdība 230
- Arēndikarbonskābes 338, 340, 342, 343
- Arēndioli 181
- izomērija un nomenklatūra 173
- krāsu reakcijas 182
- svarīgākie pārstāvji 192
- Arēni 52, 104
- monocikliskie 108
- policikliskie 115
- Arēnu iedalījums 105
- monociklisko, acilēšana 111
- — — alkilēšana 111, 113
- — — elektronu absorbcijas spektri 27
- — — formilēšana 282
- — — fizikālās īpašības 109
- — — halogenēšana 111, 112
- — — hidroģenēšana 111
- — — iegūšana 108
- — — izmantošana 121
- — — nitrēšana 111, 112
- — — nomenklatūra 106, 107
- — — oksidēšana 111
- — — pārskats 122
- — — reaģētspēja 113—115
- — — struktūrformulu rakstība 111
- — — sulfurēšana 111, 196
- — — telpiskais raksturojums 109, 110
- Arēnkarbaldehidu autooksidācija 286, 287
- disproporcionēšanas reakcija 285
- elektrofilās aizvietošanas reakcijas 283
- fizikālās īpašības 282, 283
- iedarbība ar cianīdiem 285
- — — karbonilsavienojumiem 286
- — — karbonskābju anhidriem 285
- — — sārnu 285
- iegūšana 280
- izmantošana 287, 288
- kondensācija ar etiķskābes anhidridu 285
- Arēnkarbonskābes 286, 335
- Arēnmonokarbonskābju aciditāte 336
- dekarboksilēšana 346
- fizikālās īpašības 336
- iegūšanas metodes 335
- PMR spektri 335
- Arenolu fizikālās īpašības un saišu daba 175
- iegūšanas metodes 174
- izomērija un nomenklatūra 173
- reakcijas 176—178
- svarīgākie pārstāvji 178—180
- Arēnsulfoskābes 174, 196—198
- Arēntioli 192, 194
- Arēntrioli 173
- Arilalkanolī 118, 285
- Arilamīnu absorbcijas spektri 27, 28
- acilēšana 225
- alkilēšana 221, 225
- arilēšana 222
- bāziskums 224
- diazotēšana 225, 226
- fizikālās īpašības 222, 223
- iedarbība ar aldehīdiem 238
- — — diazonija sāļiem 234

- Arilamīnu iedarbība ar slāpekļpaskābi 225, 226
 — iegūšana 221
 — izmantošana 227
 — oksidēšana 227
 Arilamonija sāļi 224
 Arilazogrupa 228, 229
 Arilēšana, amīnu 222
 — amonjaka 147, 148
 — halogēnāreņu 115, 187
 — fenolātu 187
 Arilgrupas 107
 Arilhalogēnsilāni 247, 249
 — iegūšana 231
 Arilhidrazoni 270, 271, 284
 Arilhidrosilamīni 208
 Aromātiskās ipašības 110, 124, 418
 Aromātiskie aldehīdi 279
 — ketoni 279
 Aromātiskie ogļūdeņraži 123
 — savienojumi 45, 124
 Aromātiskie aldehīdi (sk. arēnkarbaldehīdi)
 Ārstniecības vielas 101, 102, 103, 198, 307, 309, 378, 387, 430, 438, 439, 443
 Asimetriskais atoms, oglekļa 8, 291, 373
 — slāpekļa 216
 Askorbīnskābe 309
 Asociācija, veidojoties ūdeņraža saitei 156, 216
 Asparagīnskābe 383
 Aspirīns 378
 Atlikums, alkāna 54
 — alkēna 66
 — arēna 107
 Atofāns 439
 Atomu grupējumu salīdzinošās prioritātes 295
 Atšķelšanas reakcijas 67, 68, 85, 94, 95
 Augļu cukurs 308
 Augšanas stimulatori 429
 Auksohromās grupas 233
 Autooksidācija, arēnkarbaldehīdu 286
 Azoarēnu absorbcijas spektri 234
 — iegūšana 231
 — telpiskā izomērija 229
 Azobenzols 208
 cis-azobenzols 229
 trans-azobenzols 229
 Azogrupa 233, 228
 Azokrāsvielas 179, 232
 Azoksibenzols 208
 Azols 414
 Azosametīnāšanas reakcija 231
 Azosavienojumi 228, 231
 Azulēns 125
 — saišu daba 125
 Bajjera spriegumu teorija 96
 Baktericīdi 165, 198, 273, 430
 Baldriānskābe 321, 324
 Barbitūrkābe 411, 441
 Bāziskums, alkanolu 158
 — alkilamīnu 217
 — amīdu 357
 Bāziskums, aminoskābju 382, 385
 — arilamīnu 224
 — hinolīna 437
 — izohinolīna 437
 — piridīna 432
 Benzācetofofens (sk. halkons)
 Benzaldehīda absorbcijas spektri 283
 — aldolās kondensācijas reakcijas 286
 — iegūšana 280, 282
 — izmantošana 287
 — kondensācija ar etiķskābes anhidrižu 285
 Benzaldehīds 280, 283, 284, 286
 Benzaldoksīms 284
 Benzāhlorīds 282
 Benzenilgrupa 107
 Benzfurāns 415, 418, 425
 Benzidīnārgrupēšanās 209
 Benzidīns 209, 223
 Benzilcianīds 336
 Benzilgrupa 107
 Benzilhlorīds 144
 — fizikālās ipašības 146
 — iegūšana 145
 — izmantošana 149
 — reakcijas 115, 145, 148
 Benzilidēngrupa 107
 Benzilpenicilīns 430
 Benzilspirts 148, 285
 Benzīns 63
 — oktānskaitlis 63
 Benzofenons 118, 280, 282, 284
 — izmantošana 287
 Benzofenon-2-karbonskābe 122
 Benzohinoni, 182
 — iegūšana 182
 p-benzohinons 340
 Benzoilbromīds 347
 Benzoilhlorīds 349, 354
 Benzoilperoksīds 349, 352, 355, 361, 462
 Benzoinkondensācija 285
 Benzoinš 285
 Benzoldiazonija hlors 145, 179, 226, 229, 231
 m-benzoldisulfoskābe 196
 Benzola absorbcijas spektri 27, 28
 — acilēšana 113
 — alkilēšana 111, 113
 — dimerizācija 115
 — elektrofilās aizvietošanas reakcijas 111
 — fizikālās ipašības 109
 — halogēnēšana 111, 145
 — hidroģenēšana 111
 — hlora pievienošana 145
 — iegūšana 108, 109
 — izmantošana 120, 121
 — nitrēšana 111—113
 — struktūrformulas rakstība 111
 — sulfurēšana 111, 113
 — telpiskais raksturojums 110
 Benzols 104

Benzolsulfonāts 197
Benzosulfoskābe 111, 193, 196
Benzo [b] piridīns 415
Benzo [c] piridīns 415
Benzoskābe 286, 321, 324, 336, 337
Benzoskābes acināte 336
— elektrofilās aizvietošanas reakcijas 337
— fizikālās īpašības un izmantošana 336, 337
— iegūšana 336
— sāls 285
Benzotrihlorīds 145
Benzopīrols 415, 419, 425
Benz- α -pīrons 439
Benz- γ -pīrons 439
Benztiofēns 415, 419, 425
Bergiusa ogļu sašķidrināšanas metode 56
Betaini 382, 384
Biešu cukurs 311
Bifenīls 115, 121
2,2-bis-(p-hidroksifenil)-propāns 474
Bisulfītsavienojumi 267, 284
Biureta reakcija 392, 411
Biurets 411
Blokopolimēri 452
Borneols 102
 α -bromacetilķēsteris 402
Bromalkāni 130, 133—136
Bromarēni 111, 112
Brombenzols 111, 144, 146, 232
2-brombutāns 135
2-brombutēns-1 85
1-brom-3,4-dimetilbenzols 128
2-brom-4,4-dimetilpentāns 127
Bromēšana, aldehīdu un ketonu 271
— alkānu 130
— anilīna 226
— benzola 111
— fenola 177
— furāna 420
— hinolīna 438
— karbonskābju 328
— piridīna 434
1-brom-2-feniletāns 144
2-bromfurāns 420
Bromhinolīni 438
Bromkarbonskābes 367
Bromoforms 138
2-brompiridīns 434
2-brompropanāls 271
1-brompropāns 130, 136, 154
 α -brompropionskābe 328
 β -brompropionskābe 333
Bromtoluoli 144, 336
Butadiēnkaučuks 81
Butadiēns-1,3 80, 458
— fizikālās īpašības 78
— iegūšana 77
— polimerizācija 80
— telpiskais raksturojums 78
Butadiēns-1,3 diēnsinfēzē 80
Butadiēnstirolkaučuks 82

Butanāls 138, 156, 260, 261, 263
Butāndiols-1,3 138, 476
Butanons-2 259, 260, 263
Butāns 57, 135
Butānu krekings 61
— oksidēšana 60
— sulfohlorēšana 60
Butanols-1 153, 156, 157
Butanols-2 153, 155, 161
Butānskābe 272, 321
Butēn-3-ons-2 (sk. metilvinilketons)
Butēns-1 137
Butēns-2 86, 136, 161
Butēn-3-ols-1 164
4-*tert*-butilfenols 178
tert-butilspirts 153, 155, 161, 268
Butīns-2 86
Butiraldehīds (sk. butanāls)
Butirilhlorīds 328
 γ -butirolaktāms (sk. γ -aminosviestskābes
laktāms)
 γ -butirolaktons 377
Celobioze 303, 310, 311, 315
Celofāns 317, 413
Celosolvi 168
Celuloīds 102, 318
Celuloze 163, 315
Celulozes ksantogēnāti 317
— nitrāti 318
Cēni (sk. metalocēni)
Cerilspirts 163
Cetilspirts 163
Cīnamīds 407
Cīnacetāts 339
Cīangrupa 359
Cīanhidrīna metode 370, 380
Cīanhidrīni 267, 284, 305, 380
Cīanīdi 336, 339, 349, 353
Cīanidīns 440
Cīankobalamīns 424
2-cīanpropānskābe 369
Ciete 313—315
Ciglera—Natas katalizatori 465
Cikliskie anhidrīdi 348
Ciklisko ēteru iedalījums 186
Cikloalkāni 52
— fizikālās īpašības 95
— iedalījums 92
— iegūšana 93—95
— izmantošana 99
— nomenklatūra 93
— pārskats 99
— reakcijas 97—99
— sadegšanas siltums 96
— sasprieguma leņķi 96
— telpiskā izomerija 92
Cikloalkanoni (sk. ciklopentanons)
Ciklobutadiēns 94
Ciklobutāns 92
— fizikālās īpašības 95
— iegūšana 94

Ciklobutāna izomērija 92
— reakcijas 98
Ciklobutēns 94, 98
Cikloheksadiēni 95
Cikloheksāna iegūšana 94, 111
— izmantošana 99
— konformācijas izomērija 97
— metilcikloheksāns 94
— reakcijas 98
Cikloheksanols 178, 179, 340
Cikloheksanona iegūšana 178, 274, 340
— oksīms 274
Cikloheksatriēns (sk. arēni)
Cikloheksāns 95, 98, 108
Cikloheptatrienilija katjons 125
Cikloheptatriēns 125
Ciklopentadiēns 95, 99, 124
— iedarbība ar alkoholiem 124
— iegūšana 95
Ciklopentadienidjons 124
Ciklopentāns 92, 94, 99
Ciklopentanons 94, 343
Ciklopentānperhidrofenantreni 103
Ciklopentēns 94, 98
Ciklopentēns 95, 99
Ciklopropāna iegūšana 93
— izmantošana 99
— pievienošanas reakcijas 98
— saišu daba 96
— telpiskais raksturojums 96
Ciklopropāns 93
Ciklopropēns 98
Ciklotetrasiloksāni 250
Ciklotrisilazāni 250
Ciklotrisiloksāni 250
Cinkorganiskie savienojumi 371
Cisteina reakcija 393
Cisteīns 382, 383
Citohroms 390
Citozīns 440, 447
Citronskābe 379
Cukurskābes 305, 417

Cetraizvietotie amonija sāļi 211, 214, 215, 218
— telpiskais raksturojums 216
Cītibabina reakcija 434
Cugajeva—Cerevitinova metode 246
Cugajeva reakcija 412

Daļādiņi 11, 12
Dehidratēšana, alkanolu 161
— diolu 168
Dehidrociklizācija 108, 116
Dehidrogēšanas reakcija 108
Dekalīns 119
Dekanols-1 157
Dekāns 53
Dekarboksilēšanas reakcija 56, 325, 329, 341, 342
Dekarbonlēšana 417
Dekstrīni 315

Delfinidīns 440
Denaturācija 392
Deterģenti 198
2-dezoksi-D-ribofuranoze 307, 444
Dezoksiribonukleīnskābes 444
Dezoksiribonukleoproteīdi 389
2-dezoksiriboze 307, 444
Diakilēteru fizikālās īpašības 187
— iedarbība ar skābēm 189
— iegūšana 187
— izomērija un nomenklatūra 186
— saites C—O šķelšana 188, 189
— svarīgākie pārstāvji 190
— telpiskais raksturojums 188
Diakilkarbonāti 405, 407, 408
Diakilsantogēnāts 412
Diaminoarēni 223
p,p'-diaminodifeniloksīds 475
4,4'-diaminodifenils 209, 223
Diaminokarbonskābes 383
Diāns (sk. 4,4'-dihidroksidifenilpropāns)
Diarilēteru fizikālās un ķīmiskās īpašības 187, 189
— iegūšana 187
— izmantošana 191
— nomenklatūra 186
N,N-diarilhidrazīni 208, 209
Diarilketonu iegūšana 282
Diarilmetāns (sk. difenilmetāns)
Diastereomēri 298
1,4-diazocikloheksāns (sk. piperazīns)
1,2-diazīns 440
1,3-diazīns 415, 440
1,4-diazīns 415, 440
Diazoatvasinājumi 228
Diazogrūpa 228
Diazohidroksīds 229, 230
1,2-diazols 415
1,3-diazols 415
Diazonija katjons 230
— sāļi, alkānu 219
— — arēnu 230, 234
Diazonijgrūpa 230
Diazosavienojumi 229—232
Diazotāti 230
anti-diazotāts 229, 230
sin-diazotāts 229, 230
Diazotēšana 229
Dibrombenzols 144
1,2-dibrometāns 138
4,4-dibrom-3-metilpentīns 127
1,3-dibrompropāns 93
1,2-dibrompropēns 137
Dibutillfālāts 355, 361
Diklopentadienildzels (sk. ferocēns)
Diēnsintēze 80, 420
N,N-dietilacetamīds 218
Dietilaluminija hlorīds 246
Dietilamīns 216
Dietilcinks 246
Dietildisulfīds 195
Dietildizsulfūds 218

- Dietilēnglikols 168
 Dietilēteris 133, 162, 186, 189, 190
 — solvātācijas spēja 189
 Dietilketons 263
 Dietilsulfids 192, 194, 195
 Difenila atvasinājuma dehidrociklizācija 116
 — fizikālās īpašības 116
 — iegūšana 115
 — izmantošana 121
 — ķīmiskās īpašības 117
 — telpiskais raksturojums 116, 117
 Difenilamīns 222
 Difenildihlorlāsns 249, 251
 Difenilēteris 186, 188, 191
 Difenilmetāns 115, 118, 122
 Difeniloksāds (sk. difenilēteris)
 1,3-difetilpropēn-2-ons (sk. hālkons)
 Difenils 234
 Diflons 478
 1,2-difluoretāns 138
 Difluorhlormetāns 138
 Difluorurilidēnacetons 477
 1,2-dihalogēnalkāni 137, 138
 1,4-dihalogēnalkāni 138
 α-dihalogēnkarbonskābes 398
 1,2-dihidrohīnols 436
 3,4-dihidroizohīnols 436
 2,3-dihidroindols 427
 4,4'-dihidroksidifenilpropāns 179
 Dihidroksikarbonskābes 371
 Dihidroksimetilurīnviela 476
 2,4-dihidroksipirimidīns 441
 Dihidropiridīns 432
 Dihidropirols (sk. pirolīns)
 o-dihlorbenzols 145, 146
 p-dihlorbenzols 145, 146
 4,4'-dihlorbifenils 117
 1,2-dihlorbutāns 137
 1,1-dihlorbutāns 138
 1,4-dihlorbutāns 138, 220
 1,4-dihlorbutēns-2 220
 Dihlordifēniltrihlormetilmetāns 180
 Dihlordifluorometāns 140
 1,2-dihlorētāns 137
 — īpašības un izmantošana 137, 138, 140
 1,1-dihlorētāns 137
 Dihlorētiķskābe 367, 368
 1,2-dihlorētilēns 90
 2,4-dihlorfenols 179
 2,3-dihlorindols 427
 Dihlormetāns 129, 140
 1,1-dihlorpropāns 261, 271
 2,2-dihlorpropāns 130, 138, 139, 261
 1,5-dihlortiofēns 422
 Dijodmetāns (sk. metilēniodīds)
 Diizocianāti 476
 1,3-dikarbonilsavienojuma iedarbība ar amon-
 jaku un aldehīdiem 432
 Dikarbonskābes 338
 — iedalījums 319
 Dikarbonskābju fizikālās īpašības 341
 — iegūšana 339, 340
 — ķīmiskās īpašības 341—343
 — nomenklatūra 338
 — svarīgākie pārstāvji 343, 344
 Dihidroksiantrahinons 240
 Dihidroksibenzolu oksidēšana 182
 Dihidroksidikarbonskābes 365
 Dihidroksidikarbonskābju iegūšana 370, 371
 — telpiskā un optiskā izomerija 373—376
 2,4-dihidroksipirimidīns 441
 α-diketoni 286, 287
 Diketopiperazīni 386
 Dīlsa—Aldera reakcija (sk. diēnsintēze)
 N,N-dimetilacetamīds 348, 355
 — izmantošana 361
 p-dimetilaminoazobenzols 234
 2-N,N-dimetilamīnopropānskābe 369
 o,o'-dimetilbifenils 116
 Dimetilamīns 211, 215—217, 220
 Dimetilamoniya jodīds 215
 N,N-dimetilanilīns 213, 226, 228, 234
 2,3-dimetilbutāndiamīns-1,4 212
 2,3-dimetilbutāndiols-2,3 166
 1,3-dimetilciklobutāns 94
 Dimetildihlorlāsns 249, 251
 4,4-dimetil-1,3-doksāns 77
 Dimetilēnurīnviela 476
 Dimetilēteris 186, 188
 Dimetilētāms 218
 N,N-dimetilformamīda iegūšana 352
 — izmantošana 361
 N,N-dimetilformamīds 348, 355
 Dimetilkarbonāts 407—409
 2,6-dimetilnaftalīns 106
 2,3-dimetil-2-nitrobutāns 200
 N,N-dimetilpropānamīns 215
 2,3-dimetilpirazola atvasinājums 429
 Dimetilsilāndiols 250
 Dimetilsulfāts 304
 Dimetilsulfīds 194
 Dimetilsulfons 193, 195
 Dimetilsulfoksīds 192, 195
 Dinamīts 172
 1,3-dinitrobenzols 206, 207, 209
 1,2-dinitrobenzols 209
 4,4'-dinitrodifenilmetāns 117
 2,4-dinitrodimetilanilīns 148
 2,4-dinitrohlorbenzols 148
 1,3-dinitrobutāns 200
 2,4-dinitrotoluols 200, 206
 Dinitronaftalīni 206
 Dioksāns 168, 186, 187, 188, 191
 Dioksānsulfotrioksīds 419
 2,4-dioksoipirimidīns 441
 Dioli 474
 — izomerija un nomenklatūra 166
 — ķīmiskās īpašības 167
 — svarīgākie pārstāvji 169
 Dipentēns 101
 Dipeptīds 386
 Dipolmoments 11
 — akroleīna 275
 — aldehīdu 275

- Dipolmoments, alkanolu 264
 — halogēnalkānu 142
 — halogēnalkēnu 142
 — karbonilsavienojumu 264
 — karboalkānu 207
 — nitrobenzola 207
 — piridīna 432
 — saīšu C—O 11
 — — C—X 11, 132
 — — C=O 11
 Dipropilamīns 216
 Dipropilēteris 188
 Dipropilketons 263
 Dipropilsulfīds 194
 Disaharīdi 291, 309
 — iedalījums un raksturojums 310
 Disulfīdsaitē 391, 395, 396
 Diterpēni 101
 Divinils (sk. butadiēns-1,3)
 Divinilkaučuks 81
 Divvērtīgie spirti (sk. dioli)
 Dizeļdzinēju degviela 63
 Dodekanols 16
 Dubultspirāles struktūra 447
 Dzimuhormoni 104
 Dzintarskābe 338, 339
 Dzintarskābes aciditāte 342
 — anhidrīds 342
 Dzīvudraborģanisko savienojumu iedarbība ar nātriju 244
 Efekts, indukcijas 11, 12
 — konjugācijas 13
 — orientācijas 113, 115
 Ekvatoriālie aizvietotāji 97, 299, 300
 Elektrofīlo reagentu veidošanās 112
 — acilēšanā 112
 — alkilēšanā 113
 — halogēnēšanā 112
 — nitrēšanā 112
 — sulfurēšanā 113
 Elektromagnētiskā starojuma iedarbība ar vielu 24
 Elektronakceptorās īpašības 12
 Elektronakceptorie aizvietotāji 114
 Elektronondonorās īpašības 12
 Elektronondonorie aizvietotāji 114
 Elektronegativitāte 11
 Elektrontieksme 11, 21
 Elektronu absorbcijas spektri 24, 25
 — — — alkadiēnu-1,3 27
 — — — alkanu 26
 — — — alkēnu 27
 — — — anilīna 28
 — — — anilīnija hlorida 28
 — — — antracēna 28
 — — — azometāna 27
 — — — benzaldehīda 28
 — — — benzola 28
 — — — furāna 28, 29
 — — — hinolīna 28, 29
 — — — izohinolīna 28, 29
 — — — karbonilsavienojumu 27, 264
 — — — naftalīna 28
 — — — nitrometāna 27
 — — — piridīna 28, 29
 Elektronu absorbcijas spektri, pirola 28, 29
 — — — tiofēna 28, 29
 Elektronu nobīdes 12, 13
 — pārejas 26, 27
 Elementārsastāvs 5
 Elementārviēnība 451
 Elementārganīskie savienojumi 242
 — — iedalījums 242
 Eļļas 362
 Enantiomēri 8, 291, 297
 Enerģija, elektrona 13
 — kovalento saīšu 11
 — orbitāles 13
 — ūdeņražā saītes 157
 Enerģijas līmeņu iedalījums 14
 Enola saturs karbonilsavienojumos 400
 Enolāti 165
 Enolātjons 401
 Enolesteri 165
 Enoleteri 165
 Enolizācija 401
 Enolu iegūšana 164
 — pārgrupēšanās 164
 — tautomērais līdzsvars 401
 Epilhorhidrīns 179, 191, 459, 474
 Epimērija 301
 Epoksīdi 186, 187
 Epoksīdu polimēri 179, 469, 474
 Epoksīdu iedarbība ar nukleofilajiem reaģentiem 190
 — iegūšana 187
 — izmantošana 191
 — nomenklatūra 186
 — polimerizācija 474
 — saīšu daba 188
 Eritroze 294
 D,L-eritroze 296
 Esteri 327, 348, 356
 Esterificēšanas reakcija 327, 350
 Esteru saīte 396
 Estrons 104
 Etāna fizikālās īpašības 57
 — iegūšana 56, 61
 — konformācijas 58
 Etanāls (sk. acetaldehīds)
 Etāndiols-1,2 166, 167
 Etanola fizikālās īpašības 157, 158
 — iegūšana 133, 154, 162
 — izmantošana 163
 Etanolamīns 220
 Etanols 133, 152, 154, 157
 Etāns 53
 Etāntiols 194
 Etāntiolāts 195
 Etenols (sk. vinilspirts)
 Eteru iedalījums 186
 Etiķskābe 321, 330, 342
 Etiķskābes aciditāte 324

Etiškābes aldehīds (sk. acetaldehīds) —
— amīds 215
— anhidrīds 218, 347, 350, 355, 356, 360
— esteri 159, 356
— fizikālās īpašības 324
— iegūšana 6, 90, 139, 322
— izmantošana 330
— pievienošanās alkīniem 88
— pirolīze 278
Etilacetāts 159, 348, 355, 357, 399
N-etilacetamīds 218
Etilacetāta anjons 399
Etilamīns 211, 214, 359
Etilbenzoāts 350, 351
Etilbenzols 108
Etilbromīds 131, 133, 136
Etildiazonija hlorīds 219
Etilcelosolvs 168, 190
Etilēna fizikālās īpašības 69
— iegūšana 68
— izmantošana 73, 470
— oksidēšana ar $KMnO_4$ 71
— — skābekli 72
— polimerizācija 72, 470
— saišu daba 69, 70
— telpiskais raksturojums 69
Etilēndiamīns 220
Etilēnglikols 167, 169, 459, 473
Etilēnlorhidrīns 169, 187
Etilēnoksīda hidrolīze 190
— iedarbība ar amonjaku 190
— — spirtiem 190
— iegūšana un fizikālās īpašības 187, 188
— izmantošana 191
— telpiskais raksturojums 188
Etilēnoksīds 186, 458
Etilēns 65, 458
Etilhlorīds 131, 139
Etiljodīds 131, 202
Etilmagnija bromīds 136
Etilmetilketons 259
Etilpropilketons 272
Etilpropionāts 327, 351
Etilspirts (sk. etanols)
Etiluretāns 407

Faizols 478
Fēlinga reakcija 272
Fenantrens 116
Fenilacetāts 176
Fenilalanīns 366, 383
Fenilaminoetiškābe 428
 β -(fenilamino)-propanāls 436
Fenilamonija sulfāts 227
Fenildiazonija hlorīds (sk. benzoldiazonija hlorīds)
1-fenil-2,3-dimetil-4-dimetilamino-5-pirazo-
lons (sk. amidopirīns)
N-(2-feniletīl)-acetamīds 436
Fenilēndiamīns-1,2 213, 223
Fenilēndiamīns-1,3 213, 223

Fenilēndiamīns-1,4 213, 223
Fenilēngrupas 107
Feniletiškābe 321, 324, 336, 338
2-feniletīlamīns 436
Fenilglīcīns 428
Fenilglikosāls 287
Fenilgrupa 107
Fenilhidrazīns 231
Fenilhidrazoni 270, 271, 284
2-fenilhromons 439
Fenilmetanols (sk. benzilspirts)
Fenilmetilēteris (sk. anizols)
Fenilmetilsulfons 193
2-fenilpiridīns 434
3-fenilpropēnskābe (sk. kanē[skābe])
Feniltrihlorilāns 251
Fenoksimetilpenicilīns 430
Fenola aciditāte 175
— acilēšana 176
— alkilēšana 176, 178
— bromēšana 177
— fizikālās īpašības 175
— hidroģenēšana 178
— hlorēšana 177
— iedarbība ar diazonija sāļiem 179
— — — formaldehīdu 178
— — — ketoniem un aldehīdiem 178, 472
— iegūšana 147, 174, 232
— izmantošana 178, 179, 459, 472
— karboksilēšana 371
— krāsu reakcija 178
— nitrēšana 177
— nomenklatūra 173
— saišu polaritāte 175
— sulfurēšana 177
Fenolātu acilēšana un alkilēšana 176
— arilēšana 187
— karboksilēšana 371
— veidošanās 176
Fenolformaldehīdsveķi 179, 273, 472
Fenoltāleīns 239
bis-fenoli (sk. 2,2-*bis*-(*p*-hidroksifenil)propāns)
Fenolkarbonskābes 371
Fenolsulfoskābes 177
Fenolu esteri 176
Fenoksimetilpenicilīns 430
Fenoni 280
Fenoplasti 179
Fermentatīvās reakcijas 315
Ferments amilāze 315
— α -glikozidāze 315
— glutamādehidrogenāze 390, 396
— laktadehidrogenāze 396
— pepsīns 391
— tripsīns 391
Feroģens 124
Fišera projekcijformulas 293, 294
Flavoni 439
Fluoralkāni 130, 132, 138, 140
Fluorbenzols 128
Fluorēšana 130

Fluoretiķskābe 365, 369
Floroplasts 144, 471
Folijskābe 198
Formaldehida fizikālās īpašības 263
— iedarbība ar amonjaku 270
— — — fenolu 178
— — — nitrolokāniem 205
— — — urīnvielu 476
— iegūšana 260, 273
— izmantošana 154, 472
— oksidēšana 272
— polimerizācija 269
Formaldehīds 263, 273
Formaldimins 270
Formalins 273
Formamīdi 348, 361
Formiāti 272, 339
Formilēšana, arēnu 282
Formiletiķskābe 400, 441
Formilhlors 282
Fosfatīdi 220
Fosfatidilholins 363
Fosfiņi 254, 255
Fosfinpaskābe 255
Fosfīnskābes 254, 255
Fosfīti 255
Fosfodiesteru saite 445
Fosfolipīdi 363
Fosfonija sāļi 254, 255, 256
Fosfonpaskābes 255
Fosfonskābes 254, 255
Fosfonskābju esteri 255
Fosfoproteīdi 389
Fosfororganiskie savienojumi 254—256
Fosgēns 140, 180, 405, 406, 407, 409, 478
Fotosintēze 423
Freoni 140
Fridela—Kraifta reakcija 280, 421
 α -*D*-fruktofuranoze 301
 β -*D*-fruktofuranoze 301, 308
 β -*D*-fruktopiranoze 303, 308
Fruktoze 295, 298, 301, 308
Ftalimīds 348, 352, 355
— izmantošana 361
Ftaliskābe 119, 239, 338, 340, 343
Ftaliskābes anhidrīds 348, 355
Ftaliskābes anhidrīda iegūšana 119, 340, 343, 350
— izmantošana 172, 344, 360, 459, 474
— anhidrīds arēnu acilēšanas reakcijās 122
— esteri 172
Floroglučīns 173
Fumārskābe 338, 371
Funkcionālās grupas 46
Furacilins 422
Furāna acidofobīte 418
— acilēšana 420
— bromēšana 420
— fizikālās īpašības 418, 419
— hidroģenēšana 420
— iegūšana 416, 417
— izmantošana 422

— nitrēšana 420
— nomenklatūra 414
— oksidēšana 420
— protonēšana 418
— sulfurēšana 420
— telpiskais raksturojums 418
Furānkarbaldehīds (sk. furfurols)
2-furānkarbonskābe 417
Furanozes 297
Furāns 422
— diēnu sintēzē 420
Furān-2-sulfoskābe 420
Furfurilidēnacetons 477
Furfurola fizikālās īpašības 419
— iegūšana 306, 417
— izmantošana 422, 477
Furfurols 458

α -*D*-galaktopiranoze 303

β -*D*-galaktopiranoze 303

Galaktoze 298

Gatermaņa—Koha metode 282

Geminālie dihalogēnalkāni 139, 261, 271

Geraniols 166

Getīnaks 179

Glicerāti 171

Glicerīna aciditāte 171

— dehidratācija 171

— esteru veidošanās 172

— iedarbība ar slāpekļskābi 172

— iegūšana 170, 171

— izmantošana 173, 459, 474

— α , γ -dihlorhidrīns 172

— α -hlorhidrīns 172

— trīlinolāts 362

— trīnitrāts 172

— trioleāts 362

— tripalmītais 362

Glicerīnaldehīda absolūtā konfigurācija 292

Glicerīns 170

— optiskā izomērija 292—294

Glicilalanīns 386

Glicil-seril-fenil-alanil-leicīns 390

Glicīna vara sāls 386

Glicīns 385, 386

Glicīnsveķi 172, 474

Glikokols (sk. glicīns)

Glikoholskābe 104

Glikola aciditāte 167

— ēteru un esteru veidošanās 168, 169

— iedarbība ar metāliem 167, 168

— — — halogēnoglūdenražiem 169

— iegūšana 167

— izmantošana 169

— karbonilēšana 339

— metilēteris 168

— oksidēšana 168

Glikolaldehīds 168

Glikolāti 167, 168

Glikoli 166

Glikolskābe 168, 373

Glikonskābe 305
 α -D-glikopiranoze 300, 301, 303, 307
 β -D-glikopiranoze 300, 301, 303, 307
2-(α -D-glikopiranozido)- β -D-fruktofuranozids 311
4-(α -D-glikopiranozido)- β -D-glikopiranoze 311
4-(β -D-glikopiranozido)- β -D-glikopiranoze 311
1-(α -D-glikopiranozido)- α -D-glikopiranozids 312
Glikoproteīdi 389
Glikoze 163, 295, 296, 304, 305, 307
D-glikozes fenilhidrazons 305
— ozons 305
Glikozīdi 302, 304, 308
Glikozidiskā hidroksilgrupa 297, 299, 302
Glioksāls 168
Glioksālskābe 168, 366, 398
Glioksālskābes hidrāts 404
Globīns 423
Globulīni 389, 390
Glutamīnskābe 383
Glutārskābe 338
Glutārskābes anhidrīds 342
Glutelīni 389
Griņjāra reaģenti 136, 154, 247, 323
— reakcija 136, 154
Guanīdīns 405, 409
Guanīns 441, 444, 447
Guanozīns 446
Gudrons 63
Gumija 80
— silīkona 253
Gutaperča (sk. poliizoprens)
Ģenētiskais kods 449

Halkons 286
Halogēnalkāni 126, 127, 128
— aizvietošanas reakcijas 133
— atšķēšanas reakcijas 136
— dihalogēnalkāni un polihalogēnalkāni 137
— fizikālās īpašības 131
— monohalogēnalkāni 128
Halogēnalkanoli (sk. etilēnhlorhidrīns)
Halogēnalkānu iedarbība ar metāliem 136
— hidrolīze 154, 261
— nomenklatūra 127
Halogēnalkēni 126, 140
— dipolmomenti 142
— fizikālās īpašības 141, 142
— iegūšana 141
— iedalījums 140
— izmantošana 143
— ķīmiskās īpašības 141
— nomenklatūra 127
— polimerizācija 142, 143
Halogēnalkīni 126
Halogēnanhidrīdi (sk. karbonskābju halogēnīdi)

Halogēnarēni 126, 144
— fizikālās īpašības 146
— iedarbība ar amonjaku un amīniem 147, 148
— — — nātrija hidroksīdu 147
— — — nukleofilajiem reaģentiem 147
— iegūšana 145
— izmantošana 148
— nitrēšana 147
— nomenklatūra 128
— sulfurēšana 147
Halogēnēšana 129
— alīstāvokli (sk. alīhlorida iegūšana)
— alkadiēnu 79
— alkānu 59, 129
— alkēnu 70
— alķīnu 87
— antracēna 119
— arēnu 111, 112, 145
— — sānvirknes 145
— ciklobutāna 98
— ciklopropāna 98
— karbonsāvienojumu 271
— karbonskābju 328
— naftalīna 119
— nitroalkānu 205
— trifēnilmetāna 118
Halogēnhidrīni (sk. etilēnhlorhidrīns)
Halogēnkarbonskābes 320, 328, 365, 367
— atšķēšanas reakcijās 332
— nukleofilās aizvietošanas reakcijās 368, 369
 β -halogēnkarbonskābes 367
Halogēnkarbonskābju aciditāte 368
— fizikālās īpašības 367
— hidrolīze 369, 370
— iedalījums un nomenklatūra 365
— iegūšana 367
— izmantošana 369
Halogēnnitroalkāni 205
Halogēnnitroarēni 209, 210
Halogēnogļūdenražu fizikālās īpašības 131, 138, 141, 146
— iedalījums 126
— iedarbība ar metāliem 136
— — — sārmu 133
— iegūšana 129, 137, 141, 145
— izmantošana 139, 143, 148
— — amīnu iegūšanai 134, 214, 215
— — arēnu alkilēšanai 222
— — ēteru iegūšanai 133, 187
— — nitrīlu iegūšanai 133, 353
— — sulfīdu iegūšanai 194
— — tiolu iegūšanai 194
— nomenklatūra 127, 128
— pārskats 149
— reducēšana 135
— C—X saišu dipolmoments 132, 142
— saišu garumi 132, 142
 α -halogēnpropānskābes 328, 380
Hanča sintēze 432
Heksahidropirazīns 415

- Heksahlorcikloheksāns 111
 1,6-heksametilēndiāmiāns 220, 459, 475
 Heksametilēntetramīns 270
 1,6-heksametilēndiizocianāts 459, 476
 Heksāns 53, 57
 Heksāndiāmiāns-1,6 (sk. 1,6-heksametilēndiāmiāns)
 Heksīti (sk. sešvērtīgie spīrti)
 Heksozes 295, 297
 Heksožu alkilēšana un acilēšana 303, 304
 — fermentatīvā sašķelšana 304
 — fizikālās īpašības 302, 303
 — iedarbība ar fenilhidrazīnu 305
 — — cianūdeņradī 305
 — oksidēšana 305
 — reducēšana un hidrogenēšana 305
 — telpiskā un virknes—cikla izomerija 299, 300
 Helāti, alizarīna 240
 — diīokarbamātu 413
 — β-ketoesteru 401
 — korīna 425
 — porfirīnu 423, 424
 Heliantīns (sk. metiloranža)
 Hemīns 424
 Hemoglobīns 388, 390, 393, 423
 Hēms 423
 Heptānons-4 263
 Heptāns 53, 57
 Herbīdīdi 413
 Heteroatoms 414
 Heteroauksīns 429
 Heterocikliskie savienojumi 45, 414
 Heterociklisko savienojumu iedalījums un nomenklatūra 414, 415
 Heteropolikondensācija 466
 Hibridizācija 16, 17
 — N atoma 216
 — O atoma 264
 Hidrātceluloze 316, 317
 Hidrazīni 426
 Hidrazoarēnu iegūšana 209
 — pārgrupešanās 209
 Hidrazobenzols 208
 Hidrazonu iegūšana 270, 271, 284, 305
 Hidrīdijona donori 266
 Hidrofobi savienojumi 251
 Hidroformilēšana 261
 Hidroģenēšana, acetilēna 86
 — 1,3-alkadiēnu 79
 — alkēnu 70
 — alķīnu 86
 — arēnu 111, 189
 — ar LiAlH₄ 266
 — benzola 111
 — ciklopentāna 98
 — ciklobutāna 98
 — ciklopropāna 98
 — etiācetāta 357
 — fenola 178
 — furāna 420
 — halogēnalkānu 136
 — hinolīna 437
 — indola 427
 — karbonilsavienojumu 266
 — maleīnskābes 340
 — naftalīna 119
 — nitrīlu 359
 — ogļu 56
 — piridīna 434
 — pirola 421
 — tiofēna 422
 Hidrohinons 173, 175, 181
 — iegūšana 181
 — izmantošana 182
 — lādīņa pārnēses komplekss 182
 — oksidēšana 181, 182
 Hidroksiārēnkarbonskābes 371, 373
 Hidroksiazobenzols 231, 234
 p-hidroksibenzilpenicilīns 430
 Hidroksibenzoskābes 373
 3-hidroksibutanāls 269, 274
 4-hidroksibutanons-2 275
 β-hidroksibutānskābes esteri 402
 β-hidroksi-β-cianobutānskābes esteri 402
 Hidroksietilskābe 386
 2,2-bis-(p-hidroksifenil)propāns 179, 474
 2-hidroksihinolīns 438
 2-hidroksiindandions-1,3 392
 Hidroksikarbonkābes 320, 365, 370, 378
 — aciditāte 372, 373, 376
 — fizikālās īpašības 372
 — iedalījums un nomenklatūra 365, 374
 — iegūšana 370
 — izmantošana 378—380
 α-hidroksikarbonkābes 370, 376, 377
 β-hidroksikarbonkābes 370, 371, 377
 γ un δ hidroksikarbonkābes 377
 Hidroksilamīns 208
 Hidroksilatvasinājumi 151
 Hidroksilatvasinājumu fizikālās īpašības 156, 175
 — iedalījums 151
 — iegūšana 153, 167, 170, 174, 181
 — ķīmiskās īpašības 158, 167, 171, 176
 — nomenklatūra 152, 164, 166, 170, 173
 — pārskats 182
 — izmantošana 162, 165, 169, 172, 178
 — saīsu daba 157
 Hidroksilgrupa 233
 2-hidroksipiridīns 434
 α-hidroksipropānnitrils 267
 α-hidroksipropānsulfonāts 267
 Hidroksisviestskābes 377
 Hidrolīze 331, 357, 358
 Hidrolīzes spirts 316
 Hīķeļa likums 124, 418
 Hingamīns 439
 Hinidrons 182
 Hīnīns 443
 Hīnoidās struktūras 233
 Hinolīna bāziskums 437
 — fizikālās īpašības 433, 436
 — hidroģenēšana 437

- Hinolina iedarbība ar elektrofilajiem reagentiem 437, 438
 — — — nukleofilajiem reagentiem 437, 438
 — iegūšana 436
 — izmantošana 438
 — oksidēšana 437
 Hinolinija sāļi 437, 438
 Hinolins 415, 433, 438
 Hinolīnskābe 437
 Hinolīnsulfoskābes 438
 Hinons 182
 o-hinons 182
 Hinonu iegūšana 122, 182, 340
 Hirāla molekula 8, 292, 296, 298, 372, 374, 375, 376, 382
 Hirāls atoms, oglekļa 8, 101, 291, 292, 296, 373
 Histamins 429, 430
 Histidīns 429
 Hloracetāts 339
 Hloralkāni 129
 Hlorarēnu hidrolīze 147
 — iedarbība ar amonjaku 147
 — iegūšana 145
 Hlorbenzola fizikālās īpašības 146
 — hidrolīze 174
 — iedarbība ar amonjaku 222
 — iegūšana 145, 232
 — izmantošana 148
 — nitrēšana 147
 Hlorbenzols 222
 Hlorbenzolsulfoskābes 147
 2-hlorbutadiēns 90
 1-hlorbutāns 129
 2-hlorbutāns 129
 Hlorzintarskābes 379
 3-hlor-1,2-epoksipropāns (sk. epihlorhidrīns)
 Hlorēšana, alkānu, 129
 — antracēna 119
 — benzola 145
 — etiķskābes 369
 — fenola 177
 — karbonskābju 328
 — naftalina 119
 — pirola 421
 — spirtu 130
 — tiofēna 422
 — toluola 145
 Hloretiķskābe 365, 367—369
 Hlorfenoli 177
 Hlorhidrīni (sk. epihlorhidrīns)
 Hlorīns 143
 α-hlorkarbonskābes 367, 369
 β-hlorkrōtonskābes esteri 403
 2-hlor-2-metilpropāns 129, 161
 o-hlornaftalīns 119
 o-hlornitrozobenzols 210
 Hlorofili 423
 Hloroforms, 126, 138
 — iegūšana 129
 — izmantošana 140
 Hlorogāskābe 366, 405, 406
- Hlorogāskābes esteri iedarbība ar nukleo-
 filajiem reagentiem 408
 — — — iegūšana 407
 Hloroprenkaučuks 82
 Hloroprens 141—144, 458
 Hlorparafīni 140
 Hlorpikrīns 205
 2-hlorpirols 421
 1-hlorpropāns 127, 130, 160
 1-hlorpropēns 141
 2-hlorpropēns 130, 141
 3-hlorpropēns-1 165
 α-hlorpropionskābe 328
 β-hlorpropionskābe 365
 α-hlorsviestskābe 368
 β-hlorsviestskābe 367, 368
 γ-hlorsviestskābe 368
 2-hlortiofēns 422
 o-hlortoluols 146
 Hoīmaņa reakcija 215
 Holesterīns 103
 Holīns 221, 363
 Holkābe 103
 Homoloģiskā rinda 46
 Homopolikondensācija 466
 Homopolimēri 451
 Hormoni 103, 104
 Hromatogrāfija, adsorbcijas 44
 — gāzu 44
 — gāzu—šķidrums 44
 Hromoforās grupas 233
 Hromons 433, 439
 Hromoproteīdi 389
- Iekšējie kompleksi (sk. helāti)
 Iekšējie sāļi (sk. betains)
 Ierosinātais stāvoklis 15, 16
 Iesala cukurs 311
 Iezīmēto atomu izmantošana 350, 351
 Imidazola izmantošana 429, 430
 — nomenklatūra 429
 Imidazolilalanīns (sk. histidīns)
 Imidazoliletilamīns (sk. histamīns)
 Imidazo [4,5-e] pirimidīns 415, 441
 Imidoskābju esteri 359
 Imīni 270
 Imunoglobulīni 388
 Indantrena krāsvielas 241
 1,2,3-indantriona hidrāts (sk. ninhidrīns)
 Indigo 428
 Indikatori 234, 235
 Indoksils 428
 Indola aciditāte 426
 — acidofobitāte 426
 — anjona alkilēšana 427
 — fizikālās īpašības 426
 — iedarbība ar elektrofilajiem reagentiem 427
 — iegūšana, atvasinājumu 426
 — nomenklatūra 415
 3-indoliletīķskābe 429
 Indols 419, 425—427

2-indolsulfoskābe 427
Indukcijas efekts 11
Infrasarkanie absorbcijas spektri, alkānu
31, 32, 132
— alkēnu 31, 32
— alkīnu 31, 32
— amīnu 33, 216
— arēnu 32, 33
— hidroksilatvasinājumu 32, 157
— karbonsilvienojumu 31, 33, 264, 265
— karbonskābju 34, 325
— nitroalkānu 203
— saites C—X 132
— saites O—H 157
— saites Si—Y 251
Inhibitori, polimerizācijas 462
Insekticīdi 180
Insulīns 388, 390, 391, 393
Interferons 388
Inversija 379
— cikla 97, 300
Invertuķurs 312
Iprits 198
Izobutilēns (sk. metilpropēns)
Izobutiraldehīds 263
Izobutirhlorīds 328
bis-izocianāti (sk. diizocianāti)
Izoelektriskais punksts 382
Izoftalskābe 338
Izohinolīna absorbcijas spektri 29
— bāziskums 437
— fizikālās īpašības 433, 437
— hidroģenēšana un oksidēšana 437
— iedarbība ar elektrofilajiem reaģentiem
437
— iegūšana 436
— izmantošana 439
Izohinolīns 415, 433, 437, 438
Izoksazols 429
Izomerija 8
— ģeometriskā 65, 92, 229, 291, 374
— konformācijas 58, 96, 97, 300
— optiskā (spoguļizomerija) 8, 291, 292,
298, 374—376, 382
— virknes—cikla 297, 299, 301
Izonitroalkāns (sk. acinitroalkāns)
Izooktāns 64
Izopentāna-izopentēna frakcija 77
Izoprens 80, 458
— fizikālās īpašības 78
— iegūšana 77
— polimerizācija 81
Izoprenkaučuks 80, 81, 466
Izoprenoidi 101
Izopropilamīns 211, 214
Izopropilspirts (sk. propanols-2)
Izosviestskābe 321, 322
Izotiazols 429
Izotiorinviela 412
Izotioronija sāļi 411
Jodalkānu fizikālās īpašības 131, 132

— iedarbība ar nātriju 136
— — — sārmu 136
— iegūšana 131
Jodarēnu iegūšana 232
Jodbenzola fizikālās īpašības 146
— iegūšana 232
2-jodbutāns 136
Jodēšana, pirola 421
Jodoforms 138
Jodols 420, 421
Jonizācijas potenciāls 21
Jonradikāļi 19, 22
Jonu saite 395, 396
Kālija nātrija tartrāts 272
Kampars 102
Kanējskābe 285
Kanicaro reakcija 285
Kapolaktāms 274, 458, 475
Kaprons 274, 475
Karamelizācija 312
Karbaldehīds 279
Karbamāti 366, 405, 407
Karbamīdi 405, 407
Karbamīdsveki 273, 411
Karbamīnskābe 366, 405
Karbamīnskābes esteri 407, 409
Karbanjoni 23, 463
— karbonsilvienojumu 269
— trifenilmētāna 118
Karbeni 94
Karbkatjoni 23, 112, 113, 160, 463
— ailiķatjoni 143
— etilkatjoni 219
— glikozilkatjoni 303
— izobutilēna 464
— stabilizētie karbkatjoni 148
— trifenilmetilkatjoni 118
Karboicīkliskie savienojumi 45
Katjonu ģenerēšana 113
Karboksilāti 327
Karboksilātjons 326
Karboksilātjonu veidošanās 326
Karboksilēšanas reakcija 371
Karboksilgrupa 319
Karbonlēšana, alkēnu 323
— gliķolu 338
— metanola 323
— spirtu 323
Karbonilgrupa 233, 257, 265
Karbonilgrupas absorbcijas spektri 264
— atvasinājumi 270, 271
— saīšu daba un dipolmoments 264
Karbonilsavienojumu acetālu veidošanās
267, 268
— aktivācija 266
— hidroģenēšana 155, 266
— iedalījums 257
— iedarbība ar bisulfītu 284
— — — cianūdeņradi 267, 284, 370
— — — fosfora pentahlorīdu 271

Karbonilsavienojumu iedarbība ar metālor-
 ganiskajiem savienojumiem 268, 371
 — — — spirtiem 267
 — — — iegūšana 260
 — — — nomenklatūra 258
 — — — pārskats 288—290
 — — — reducēšana 266
 Karbonskābes, aizvietotās 365
 — — — fizikālās īpašības 367, 372, 381
 — — — iegūšana 367, 370, 380
 — — — iedalījums un nomenklatūra 320, 365
 — — — izmantošana 369, 378, 387
 — — — ķīmiskās īpašības 368, 376, 385
 Karbonskābju amīdu bāziskums 357
 — — — fizikālās īpašības 357
 — — — dehidratācija 358
 — — — hidrolīze 358
 — — — iedarbība ar nukleofiliem reaģentiem
 358
 — — — — spirtiem 358
 — — — iedalījums 319, 348
 — — — iegūšana 327, 328, 351
 — — — izmantošana 358, 361
 — — — nomenklatūra 348
 — — — anhidrīdu fizikālās īpašības un saišu po-
 laritāte 353
 — — — iedarbība ar nukleofiliem reaģen-
 tiem 354
 — — — — amonjaku 354
 — — — — spirtiem 354
 — — — — ūdeni 354
 — — — iegūšana 350
 — — — izmantošana 360
 — — — nomenklatūra 347, 348
 — — — esteru esterkondensācija 399
 — — — fizikālās īpašības 356
 — — — hidrogenēšana 357
 — — — iedarbība ar amīniem 352
 — — — — amonjaku 357
 — — — — nukleofiliem reaģentiem 357
 — — — iegūšana 350, 356
 — — — izmantošana 361
 — — — pāresterificēšana 357
 — — — reducēšana 357
 — — — funkcionālo atvasinājumu iedalījums 319
 — — — nomenklatūra 347—349
 — — — halogēnanhidrīdu fizikālās īpašības, saišu
 polaritāte 353
 — — — iedarbība ar amonjaku un amīniem
 354, 356
 — — — — nukleofiliem reaģentiem 354
 — — — — spirtiem 354
 — — — — ūdeni 354, 356
 — — — iegūšana 349
 — — — nomenklatūra 347
 — — — reducēšana 356
 — — — svarīgākie pārstāvji 360
 — — — imidoestru iegūšana 359
 — — — imīdu iegūšana 352
 — — — nomenklatūra 348
 — — — izmantošana 361
 Karotīni 102

β-karotīns 103
 Katjonradikālis 19
 Kaučuks, dabiskais 80, 454
 — — — hlороprēna 82
 — — — siloksānu 253
 — — — sintētiskais 81
 — — — butadiēnstirola 82
 — — — vulkanizācija 413
 Kazeīns 389
 Kefalīns 221
 Keratīns 389
 Ketēna dimerizācija 279
 — — — iedarbība ar etiķskābi 279, 350
 — — — — nukleofiliem reaģentiem 279
 — — — iegūšana 278
 — — — izmantošana 279
 Ketenī 278
 Ketoaldehīdi 286
 Ketogrupa 257
 2-keto-L-gulonskābe 309
 Ketoheksozes 296, 298
 Ketonī 257, 274, 279
 Ketonu atšķirīgās īpašības 290
 — — — iedalījums 257
 — — — iedarbība ar fenolu 179
 — — — — fosfora halogēnīdiem 271
 — — — iegūšana 260
 — — — nepiesātināto, absorbcijas spektri 27
 — — — iedarbība ar nukleofiliem reaģen-
 tiem 265
 — — — — iegūšana 275
 — — — — saišu polaritāte 275
 — — — nomenklatūra 258, 259
 — — — piesātināto, absorbcijas spektri 264
 — — — — aldolā kondensācija 268, 269
 — — — — bromēšana 271
 — — — — enolizācija 271
 — — — — fizikālās īpašības 262
 — — — — hidrogenēšana 266
 — — — iedarbība ar ciānūdeņradi 267
 — — — — amonjaku un amīniem 270
 — — — — elektrofilajiem reaģentiem 271
 — — — — fosfora pentahlorīdu 271
 — — — — hidrazīniem 271
 — — — — hidrogēnsulfīdu 267
 — — — — hidroksilamīnu 270
 — — — — magnijorganiskajiem savieno-
 jumiem 268
 — — — — nukleofiliem reaģentiem 265
 — — — — spirtiem 267
 — — — — iegūšana 260
 — — — — izmantošana 273, 274
 — — — — kondensācija ar malonesteri 332
 — — — — oksidēšana 272
 — — — — reducēšana 266
 — — — — saišu daba un polaritāte 263, 264
 Ketokarbonskābes (sk. ketoskābes)
 Ketopentozes 296, 297
 Ketoskābes 320, 366, 398
 α-ketoskābes 399
 β-ketoskābes 399
 β-ketoskābju dekarboksilēšana 400

- β-ketoskābju iegūšana 398
 — oksidēšana 400
 — esteru alkilēšana un acilēšana 402, 403
 — iedarbība ar amonjaku 403
 — iegūšana 399
 — ketonšķelšana 403
 — skābju šķelšana 403
 — tautomerija 400
 Ketotetrozes 296
 Ketozes 295
 Klaizena kondensācija 399
 Klasifikācija 45
 Kobaltocēns 124
 Kodolu magnētiskā rezonanse 34
 — ¹³C KMR 41
 Kofeīns 443
 Kolagēns 389
 Koka spirts 162
 Kolamins 220
 Kolbes—Smita reakcija 371
 Kolodijs 318
 Kolofonijs 102
 Koloksilīns 318
 Komplekss, donorakceptorais 181
 — lādīna pārnese 181, 209
 — π 70, 112
 — δ 112, 113
 Komplementārie pāri 447, 448
 Konfigurācija, elektronu 15
 Konfigurācijas formulas, elektronu 14
 Konfigurācijas izmaiņas 374
 Konformācijas 58, 96, 97
 — aizkavētas 58
 — aizsētas 58
 — alkānu 58
 — cikloheksāna 96, 97
 — metilcikloheksāna 97
 — piranožu 299, 300
 Konformēri (sk. konformācijas)
 Konīns 443
 Konjugācijas efekts 13
 Konjugētas dubultsaites 76
 — sistēmas 12
 Kopolimēri 451, 473
 — piepūtētie 452
 Korina cikls 424
 Kortikosterons 104
 Krāsvielas 234, 238, 428
 — iedalījums 238
 Krauni 186
 Krekings 63
 Krezoli 173, 175
 Kristālskuma pakāpe, polimēru 465
 Krotonaldehīds 274
 Krotonskābes 321, 377
 Ksantogenāti 317, 406, 408, 412, 413
 Ksantogēnskābes esteri 412
 Ksantoproteīna reakcija 393
 Ksilīts 306
 Ksilītskābe 306
 Ksilola izmantošana 121
 o-ksilola fizikālās īpašības 109
 — oksidēšana 340
 m-ksilols 107
 o-ksilols 106, 340
 p-ksilols 107, 340
 D-ksilopiranoze (sk. ksiloze)
 Ksiloze 306
 Kubla gaišzilā 241
 — zilā 241
 Kumarīns 439
 Kumula metode 174
 Kumols 108, 174
 Kumulētās dubultsaites 76
 Kvercetīns 439
 Kēdes reakcija 461, 462
 Ķīmiskā nobīde 35, 43
 Ķīmiskā struktūra 7
 Lādīņu pārnese kompleksi 209
 Laktāmu iegūšana 387
 — polimerizācija 475
 Laktīds, pienskābes 376
 Laktomu iegūšana 377
 Laktoze 310, 312
 Laurilhidrogēnsulfāts 163
 Laurilmerkaptāns 198
 Laurilspirts 163
 Laurilsulfāts 163
 Lavšāns 169, 473
 Lecīfīns 221, 364
 Leicīns 383, 385
 Leikoindigo 428
 Leņķi starp saitēm 16, 17
 Levulīnskābe 400
 Lielmolekulārie savienojumi 451
 — klasifikācija 452
 Līgroīns 63
 Likums Bugēra—Lamberta—Bēra 25
 — Eltekova—Erlenmeijera 164
 — Hikeja 124
 — Huka 29
 — Markovņikova 71
 Limonēns 101
 Lineārā polikondensācija 467
 Linolāts 362
 Linolejs 474
 Linolēnskābe 324, 335
 Linolskābe 324, 355
 Lipīdi 363
 Lipoproteīdi 389
 Litijorganisko savienojumu fizikālās īpašības 245
 — iedarbība ar alkilamīniem 246
 — iegūšana 244
 — izmantošana 247
 — oksidēšana 246
 — pievienošanās karbonilsavienojumiem 246
 Lizīns 383
 Magnija alkoholāti 246

- Magnijorganisko savienojumu iegūšana 244
 — — izmantošana 247
 — — pievienošanās karbonilsavienojumiem
 154, 155, 246, 268
 — — — oglekļa dioksīdam 246
 Makrocikliskie ēteri (sk. krauni)
 Makromolekula 467
 Makroradikāļu disproporcionēšanās 461
 — rekombinēšanās 461
 Mākslīgais medus 312
 Malahitzaļā 239
 Maleinskābe 338
 — aciditāte 342
 — iegūšana 340
 — izmantošana 344, 371
 — oksidēšana 371
 — poliesteri 473
 — anhidrīds 348, 355
 — — iegūšana 111, 343, 420
 — — izmantošana 360, 420, 459
 Malonesteris 348, 355
 — iedarbība ar urīnvielu 441
 — izmantošana 361
 — kondensācija ar aldehīdiem un ketoniem
 332
 Malonskābe 338
 — aciditāte 341, 342
 — dekarboksilēšanās 342
 — diētilesteris (sk. malonesteris)
 — iegūšana 339
 — izmantošana 344
 — kondensācija ar amonjaku 381
 Maltoze 303, 310, 311
 Mannoze 298
 α -*D*-mannopiranoze 303
 β -*D*-mannopiranoze 303
 Markovņikova likumbā 71, 276
 Mašīneļļa 63
 Mazgāšanas līdzekļi, sintētiskie 198
 Melamins 411
 Mentols 101
 Merkaptāni 192
 Merkaptīdi 195
 Merkaptobenzols 192
 2-merkaptopropānskābe 369
 Merserizācija 316
 Mersolāti 60
 Metakrilskābe 321, 324, 334
 Metalocēni 124
 Metāloorganiskie savienojumi 242
 — — fizikālās un ķīmiskās īpašības 244
 — — iegūšana 243
 — — tipi un nomenklatūra 242
 Metanāls 258, 260
 Metanols 162
 — — fizikālās īpašības 157, 158
 — — iegūšana un izmantošana 162
 — — karbonilēšana 323
 — — oksidēšana 162
 Metāns 61
 — fizikālās īpašības 57
 — hlorēšana 59
 — iegūšana 6, 56
 — izmantošana 61, 62
 — katalītiskā oksidēšana 273
 — pirolīze 85
 — telpiskais raksturojums 57
 Metānsulfoskābe 193
 Metāntiols 194
 Metilacetāts 357
 α -metilacetētiķesteris 401
p-metilacetofenons 356
 Metilakrils 334
 α -metilakrīlnitrils 334
 Metilalvas trihlorīds 243
 Metilamīns 211, 212, 214—217, 386
N-metilamonija benzoāts 351
 Metilamonija jodīds 214
N-metilanilīns 213, 222
 Metilarēnu katalītiskā oksidēšana 335
 Metilbromīds 131
 2-metil-1,3-butadiēns (sk. izoprēns)
 2-metilbutānskābe 160
 2-metilbutēns-1 161
 2-metilbutēns-2 161
N-metilbenzamīds 351
 Metilcelosolvs 168, 190
 Metilcikloheksāns 94
 Metildietilsilāns 247
 Metilēnhlorīds 126, 138, 140
 Metilēnjodīds 137
N-metil-*N*-etilānilīns 222
 Metilētilēteris 159
 Metilfenilēteris (sk. anizols)
 Metilfenoli 173
 1-metil-2-feniletāndions 287
 Metil-*D*-glikopiranozīds 304
 5-metilheksānamīns-3 212
N-metilhinolīnija jodīds 438
 Metilhlorīds 126, 129, 131
 Metilhlorkarbonāts 407—409
 Metilindoli 426
 1-metilzohinolīns 436
 Metiljodīds 131
 Metilmagnija hlorīds 243
 — jodīds 244
 Metilmetakrils 334, 471
 Metilnātrijs 242
 Metiloranža 234
 2-metilpentānamīns-2 212
 Metilpiridīni 435
N-metilpiridīnija jodīds 434
N-metilpirols 421
 2-metilpirols 421
 2-metilpropanāls 156, 261
 2-metilpropanols-1 156, 157, 322
 2-metilpropanols-2 153, 157
 2-metilpropāns 201
 Metilpropēns 161, 458
 — izmantošana 471
 — oligomerizācija 465
 — polimerizācija 464, 470
 Metilsilāns 247, 249
 Metilspirts (sk. metanols)

- Metiltrihlorlorsilāns 247
 5-metiluracils 440, 444
 Metiluretāns 409
 Metilvinilketons 275, 277
 2-metoksietanols (sk. metilcelosolvs)
 β-metoksikrotonskābes esteri 403
 2-metoksipropānskābe 369
 Mezilēns 108, 109
 Mezoforma 374
 Mezovinskābe 371, 373
 Micīns 389
 Mihlera ketons 288
 Mikoze 312
 Miksttapsānas temperatūra 465
 Milona reakcija 393
 Mioglobīns 389, 393, 396
 Miozīns 389
 Mipora 477
 Miricilspirts 163
 Molekulārās orbitāles 17
 Monoetanolamīns (sk. etanolamīns)
 Monohalogēnalkāni 128
 — fizikālās īpašības 131
 — hidrolīze 133
 — iedarbība ar metāliem 136
 — — sārmi 133, 136
 — iegūšana 129
 — izmantošana 139
 — — alkilēšanas reakcijās 134
 — — amīnu iegūšanai 134
 — — arēnu alkilēšanai 108
 — — ēteru un esteru iegūšanai 133
 — — nitrilu iegūšanai 133
 — reducēšana 135
 — saīsu C—X enerģija, garumi un polari-
 tāte 132
 — saīsu C—X infrasarkanie absorbcijas
 spektri 132
 Monohidroksimetilurīnviela 476
 Monokarbonilsavienojumu, aromātisko, ab-
 sorbcijas spektri 283
 — — iegūšana 280—282
 — — izmantošana 287, 288
 — — fizikālās un ķīmiskās īpašības 282—
 287
 — iedalījums 257
 — nepiesātināto, fizikālās īpašības 275
 — — saīsu polaritāte 275
 — — iedarbība ar nukleofilajiem reagen-
 tiem 276
 — — iegūšana 274
 — — izmantošana 276, 277
 — nomenklatūra 258, 259
 — pārskats 288—290
 — piesātināto, absorbcijas spektri 264
 — — aldolā kondensācija 268
 — — bromēšana 271
 — — enolizācija 271
 — — fizikālās īpašības 262—265
 — — hidrogenēšana 266
 — — iedarbība ar amonjaka atvasināju-
 miem 270
 — — — — hidrogēnsulfītu 267
 — — — — cianidjonu 267
 — — — — elektrofilajiem reagentiem 271
 — — — — fosfora pentahlorīdu 271
 — — — — magnijorganiskajiem savienoju-
 miem 268
 — — — — nukleofilajiem reagentiem 265
 — — — — alkanoliem 267
 — — — — iegūšana 259—262
 — — — — infrasarkanie absorbcijas spektri 265
 — — — — izmantošana 273, 274
 — — — — kondensācija ar fenoliem 178, 472
 — — — — oksidēšana 272
 — — — — polimerizācija 269
 — — — — reakcijas, kas atšķirīgas aldehīdiem
 un ketoniem 290
 — — — — saīsu daba un polaritāte 264
 Monokarbonskābju iedalījums 314
 — nepiesātināto, fizikālās īpašības un saīsu
 daba 333
 — — iegūšanas metodes 322—324
 — — izmantošana 334, 335
 — — — — polimerizācija 334
 — — — — reaģētspēja 333
 — — nomenklatūra 320, 321
 — — piesātināto, aciditāte 326
 — — asociācija 324—325
 — — dekarboksilēšana 329
 — — fizikālās īpašības 324
 — — halogēšana 328
 — — iedarbība ar amonjaku 328
 — — — — neorganisko skābju halogēni-
 diem 328
 — — — — spirtiem 327
 — — — — iegūšanas metodes 322
 — — infrasarkanie absorbcijas spektri 325
 — — — — izmantošana 329—331
 — — — — pirolīze 278
 — — — — reakcijas pie α-oglekļa atoma 328
 — — — — sāļi 327
 — — — — termiskā sadalīšana 262
 Monometilēnūrinviela 476
 Monomēri 451
 — polikondensācijas 459, 467
 — polimerizācijas 458
 Monosaharīdu iedalījums un nomenklatūra
 295, 296
 — konfigurācija 292, 293
 — konformācija 299, 300
 — mutarotācija 301
 — reaģētspēja 302—306
 — telpiskā izomerija 291—295
 — virknes—cikla tautomērija 300
 Monoterpēni 101
 Naftalīna absorbcijas spektri 28
 — fizikālās īpašības 116, 117
 — hidrogenēšana 119, 120
 — hlorsēšana 119
 — iedarbība ar elektrofilajiem reagentiem
 119
 — iegūšana 116

- Naftalina izmantošana 122
 — nitrēšana 119
 — nomenklatūra 105, 106
 — oksidēšana 119, 120, 340
 — sulfurēšana 119
 Naftaldehīds 280
 Naftalīns 116, 119
 Naftalīnsulfoksēds 119, 179
 Naftas aromatizācija 61, 108
 — bitumi 64
 — katalītiskais krekings 63
 — pārstrāde 62
 — pārtvaices frakcijas 63
 — termiskais krekings 63
 α -naftilamīns 223, 228
 α -naftols 175, 178, 179
 β -naftols 178, 180
 2-naftol-3,6-disulfoskābe 180
 2-naftol-6,8-disulfoskābe 180
 2-naftol-1-sulfoskābe 180
 2-naftol-6-sulfoskābe 180
 2-naftol-8-sulfoskābe 180
 Nātrijs alkoksīds 158, 159
 Nātrijs metilacetilēns 89
 Nātrijorganiskie savienojumi 243, 244
 Neilons 274
 Neilons 6 475
 Neilons 66 475
 Neaizstājamās taukskābes 335
 — aminoskābes 387
 Nebenzoidās aromātiskās sistēmas 124, 125
 Nepiesātinātie spirti 164
 Niedru cukurs 311
 Nikotīns 443
 Nikotīnskābe 435
 Nikotīnskābes amīds 435
 Ninhidrīnreakcija 391, 392
 Ninhidrīns 392
 Nitrāti 172
 Nitrēšana, acetanilīda 227
 — alkānu 59, 201
 — arēnu 206
 — benzaldehīda 283
 — benzola 206
 — benzoskābes 337
 — bifēnīla 117
 — difēnilmetāna 117
 — fenola 177
 — furāna 420
 — glicerīna 172
 — hinolīna 438
 — hlorbenzola 147
 — indola 427
 — naftalina 206
 — nitrobenzola 206
 — pīridīna 434
 — pirola 421
 — tiofēna 421
 — toluola 206
 Nitrili 329, 349
 — hidroģenēšana 359
 — hidrolīze 323, 336, 359, 380
 — iedarbība ar nukleofilajiem reaģentiem 359
 — iegūšana 353
 — izmantošana 336, 361
 — reducēšana 214
 — saišu polaritāte 359
 o-nitroacetanilīds 227
 p-nitroacetanilīds 227
 Nitroalkāni, otrejie 201
 — pirmējie 201
 — trešējie 201
 Nitroalkānu IS absorbcijas spektri 203
 — aciditāte 204
 — anjonradikāļa veidošanās 204
 — dipolmoments 203
 — fizikālās īpašības 202
 — halogēnēšana 205
 — iedarbība ar karbonilsavienojumiem 205
 — iegūšana 201
 — izmantošana 205
 — izomerija 201
 — pārgrupēšanas par hidroksilamīniem 205
 — reducēšana 205, 214
 — sāji 204
 o-nitroanilīns 148, 222, 227
 p-nitroanilīns 227
 Nitroarēnu dipolmomenti 207
 — iedarbība ar nukleofilajiem un elektro-
 filajiem reaģentiem 209
 — iegūšana 206
 — izmantošana 210
 — reducēšana 208
 Nitrobenzola dipolmoments 207
 Nitrobenzols 206, 207, 210
 — iegūšana 111, 113, 206
 — izmantošana 210
 p-nitrobenzaldehīds 281
 Nitrobenzoskābes 381
 1-nitrobutāns 201
 2-nitrobutāns 201
 Nitroceluloze 318
 Nitroetāns 201, 202, 205
 Nitrofenoli 177, 209
 2-nitrofurāns 420
 5-nitrofurfurola semikarbazons 422
 Nitroglicerīns 172
 Nitrogrupa 202, 203, 233
 Nitrogrupas telpiskais raksturojums 203
 Nitrohinolīni 438
 o-nitrohlorbenzols 147
 p-nitrohlorbenzols 147
 3-nitroindols 427
 Nitrolakas 318
 Nitrolskābes 204
 Nitrometāns 201, 202, 205
 2-nitro-2-metilpropanols-1 205
 2-nitro-2-metilpropāns 201
 α -nitronaftalīns 119, 206, 210
 Nitronija katjons 112, 206
 Nitrons 472
 Nitronskābes 204
 3-nitropīridīns 434

2-nitropirols 421
 1-nitropropāns 201, 202, 205
 2-nitropropāns 200, 201, 202, 205, 214
 Nitrosavienojumu iedalījums 199
 — nomenklatūra un izomerija 199, 200
 Nitrospirti 205
 2-nitrotiofēns 422
 o-nitrotoluols 210
 p-nitrotoluols 206
 Nitrozešana, alkilamīnu 219
 — arilamīnu 225, 226
 — nitroalkānu 204
 — urīnvielas 411
 Nitrozoalkāni 203
 N-nitrozodietilamīns 219
 p-nitrozodimetilamīns 226
 Nitrozoamīni 219
 Nitrozoarēnu iegūšana 208, 225, 226
 — kondensācija ar fenilhidrosilamīnu 208
 N-nitrozoarilamīni 225
 Nitrozbenzols 208
 N-nitrozodietilamīns 219
 p-nitrozo-N,N-dimetilamīns 226
 Nitrozogrūpa 233
 Nitrozonijs katjons 219, 230
 Nitrozonitroalkāni 204
 Nomenklatūra 46—50
 — aizvietojošā 48
 — IUPAC 47
 — racionālā 46
 — radikāli funkcionālā 48
 — stereokīmiskā (R, S) 293—295, 374—376
 — triviālā 46
 — Z, E 66
 — Zēnēvas 47
 Nonāns 53
 Norsulfazols 198, 430
 Novokains 388
 Novolaksveķi 472
 Nukleīnskābes 441, 444
 Nukleilās aizvietošanas reakcijas 133
 — — ar α -haloēnkarbonskābēm 368
 — — bimolekulārās 134, 160
 — — monomolekulārās 134, 160
 — — norises faktori 135
 — — pie sp^2 hibridizētā oglekļa atoma 147
 — — karbonilgrupas oglekļa atoma 327, 328
 Nukleofilītāte 22
 Nukleoproteīdi 389
 Nukleotīdi 444, 445
 Nukleozīdi 444
 Nukleozīdu fosfāti 444, 445
 Ņesmejanova reakcija 232
 Oglekļa atoms, asimetriskais (sk. Hirālais atoms)
 — — digonālais 86
 — — tetragonālais (tetraedriskais) 8, 52
 — — trigonālais 69

Ogļhidrāti 291
 — iedalījums 291
 — izomerija 291—295
 Ogļskābes amīdi 405, 409
 — amīdu iegūšana 407
 — ķīmiskās īpašības 409, 410
 Ogļskābes atvasinājumi, iedalījums un nomenklatūra 404, 405
 — dihlorīds 406
 — esteri 405, 407—409
 — hlōrīdi 405, 406
 — — izmantošana 412, 413
 Ogļskābes hlōranhidrīdi (sk. ogļskābes hlōrīdi)
 Ogļu hidroģenēšana 56
 Ogļūdenraži 51
 — nepiesātinātie 65
 — oktānskaitiis 64
 — piesātinātie 52
 Oksaciklopentadiēns 414
 Oksalāti 339
 1,2-oksazols 415
 1,3-oksazols 415
 2-oksi-4-aminopirimidīns 440, 444
 Oksidēšana, acetaldehīda 352
 — aldehīdu 272, 322
 — aldehīdskābju 400
 — alkanolu 160, 281, 322
 — alkānu 60, 322
 — alkenolu 275, 332
 — alkēnu 71, 72, 275, 322
 — alkilārēnu 280, 281, 335
 — alkilarilketonu 287, 335
 — alkīnu 88, 322
 — antracēna 119
 — arēnkarbaldehīdu 335
 — arēnu 335
 — arilamīnu 227
 — benzola 111, 120, 340
 — butēnu 71
 — cikloheksāna 98, 274
 — etilbenzola 281
 — etilēna 187, 273
 — etilēnglikola 168
 — fosfinpaskābju 255
 — fosfinu 256
 — fosfonpaskābju 255
 — ftalskābes 340
 — fumārskābes 371
 — furāna 420
 — glikolu 168, 339
 — D-glikozes 305
 — hidrohinona 182
 — hidroksikarbonskābju 339, 377, 398
 — hinolīna 437
 — ketonu 272, 287, 322, 335
 — ksilolu 340
 — kumola 174
 — maleīnskābes 371
 — metāna 62, 273
 — metanola 260
 — naftalīna 119, 340

Oksidēšana, nepiesātināto aldehīdu 332
— o-nitrotoluola 281
— pienskābes 377
— β-pikolina 435
— pirokatehina 182
— propanola-2 260
— skudrskābes 330
— spirtu (sk. alkanolu)
— sulfīdu 195
— tiolu 195
— toluola 336
— triifenilmetāna 118
Oksīdi 186
Oksihemoglobīns 423
3-oksoindols (sk. indoksils)
Oksīmi 270
Oksirāns 186, 187, 188, 190
Oksols 414
Oksonija savienojumi 160, 303
Oksosintēze 261, 323
Oksoskābes (sk. arī aldehīdskābes un ketoskābes) 366
— fizikālās īpašības 399
— iegūšana 398
— ķīmiskās īpašības 400
— nomenklatūra 366
— svarīgākie pārstāvji 404
2-oksopropānskābe 377
cis-9-oktadekānskābe 335
oktadecilspirts 163
cis, cis-9,12-oktadekādiēnskābe 335
9,12,15-oktadekātriēnskābe 335
Oktāns 53
Olbaltumvielas 388
Olbaltumvielu fermentatīvā noārdīšana 391
— biosintēze 449
— hidrolīze 391
— iedalījums 388, 389
— otrējā struktūra 393
— pirmējā struktūra 393
— sintēzes metodes 396
— trešējā struktūra 396
— reakcijas 392, 393
— saturs sausnā 388
— telpiskā struktūra 393
Olefini 51
Oleāts, nātrija 331
Oleīnskābe 321, 324, 334
Oligosaharīdi 291
Oligomēri 451
Optiskā aktivitāte 292
Optiskie antiopodi 292
Orbitāle, atomārā 14, 17
— hibridizētā 16
— molekulārā 17
— π 69
— σ 18
Organiskais stikls 471
Organiskās krāsvielas 232, 238, 428, 439
Orientācija, aizvietotāju, benzola gredzenā 113
Orlons 472

Osteomukoids 389
Otrējais oglekļa atoms 54
Otrējie alkanoli 153
Otrējie amīni 211
Ozoni 305, 306
Ozonēšana 72
Ozonīds 72
Palmitāts, nātrija 331
Palmitīnskābe 321, 324, 330
Papaverīns 443
Parafīni 51
Paraforms 269
Parafuksīns 238
Paraldehīds 269
Pāresterificēšanas reakcija 357
Pārziepošanas reakcija 331, 362
Pārlagonīdus 440
Penicilīnskābe 430
Penicilīni 430
Pentaacetil-D-glikoze 304
Pentadiēns-1,4 78
Pentametilēnimīns (sk. piperidīns)
Pentametilēnoksidis (sk. tetrahidropirāns)
Pentametil-D-glikoze 304
Pentāna fizikālās īpašības 57
Pentanoli 157
Pentāns 53
Pentānnitrils 133
Pentanons-3 263
Pentozes 295—297
Peptīdsaitē 390, 393, 394
Peptīdu sintēze 386, 397
Perfluorpropāns 130
Perhidrofenantrēna gredzens 163
Perkina reakcija 285
Perlons 475
Pernica 363
Peroksietīkskābe 349, 352, 355, 359, 361
Peroksikarbonskābes 349, 352, 358
— izmantošana 361
Perspektīvformulas 297, 374
Pesticīdi 179
Petroleja 63
Petrolēteris 63
Piena cukurs (sk. laktoze)
Pīnskābe 365, 369, 370, 372, 373, 375, 378
— amīds 377
— etilesteris 377
Pikolīni 431, 433, 435
Pikrīnskābe 177, 207
α-pīnēns 102
Piperazīns 415
Piperidīns 415, 434
Pīramidons 429
Pīranozes 299
α-pīrāns 439
γ-pīrāns 439
Pīrazīni 440
Pīrazīns 415, 440
Pīrazols 415
— izmantošana 429

Pirazola nomenklatūra 429
Piridazīns 440
Piridīna fizikālās īpašības 432
— hidroģenēšana 434
— iegūšanas metodes 431, 432
— iedarbība ar elektrofilajiem un nukleo-
filajiem reaģentiem 434
— izmantošana 435
— nomenklatūra 431
— oksidēšana 435
— saišu daba un polaritāte 432
2,3-piridindīkarbonskābe 437
Piridīnija sāļi 434
Piridīnkarbonskābe 435, 437
Piridīns 415, 431, 433, 435
Piridīnsulfotrioksīds 419
3-piridīnsulfoksābe 434
Pirilija katjons 439
2,4-pirimidīndions (sk. 2,4-diksopirimidīns)
Pirimidīni 402, 415, 440, 441, 444
2,4,6-pirimidīntriens (sk. 2,4,6-trioksopiri-
mīdīns)
Pirmējais oglekļa atoms 54
Pirmējie amini 211
— alkanoli 153
— nitrosavienojumi 201
Pirogallols 173
Pirogļotskābe (sk. 2-furānkarbonskābe)
Pirokatehīns 173, 181
Piroksilīns 318
Pirols 423
— aciditāte 420
— acidofobitāte 418, 420
— anjona alkilēšana 421
— fizikālās īpašības 418, 419
— hidroģenēšana un reducēšana 421
— iegūšana 416, 417
— izmantošana 423
— jodēšana 421
— nomenklatūra 414
— protonēšana 418
— telpiskais raksturojums 418
Pirolidīns 421
Pirols 421
2-pirolsulfoksābe 412
Pirromēltskābes dianhidrīds 459, 475
α-pirons 433, 439
γ-pirons 433, 439
Pirovinoksābe 366, 398, 404
Plastifikatori 361
Plasti, koksnes 473
Polarimētrs 292
Polarizācija 11, 12
— dubultsaites 78
— halogēnu 132
Poliakrīlnitrils 90, 472
Poliakrīlenglikolmaleināts 473
Poliālmoksāni 453
Poliamīdi 453, 468, 475
Poliamīdskābe 475
Polidifeniloksipromēlītimīds 475
Poliēteri 468

Poliēsteri 169, 468, 473
Polietilēns 465, 470
Polietilēntereftalāts 473
Polifluoralkāni 130
Poliformaldehīds 273
Polihalogēnalkāni 137
Poliheksamētilēnadipamīds 475
Poliiloroprēns 82, 452
Poliimīdi 469, 475
Poliizobutilēns 464, 465, 470
Polizoprēni 80, 81, 452, 454
Poli-e-kapromīds 475
Polikarbonāti 478
Polikondensācija 466, 472—476
— kausējumā 467
— šķīdumā 467
— trīsdimensionālā 467
— uz fāžu robežvirsmas 467
Polikondensācijas monomēri 467
— polimēru iedalījums 468, 469
Polimērbetoni 422
Polimēri, alkīdu (sk. gļīftālsveķi)
— amorfie 455
— ataktiskie 455
— dabiskie 452
— elementorganiskie 453
— epoksīdskveķi 474
— fenolformaldehīdsveķi 472
— furfurolacetaona sveķi 477
— gļīftālsveķi 474
— heterovirknes 453
— homovirknes 452
— izotaktiskie 455
— karbamīdsveķi 476
— kristāliskie 455
— modificētie 452
— neregulārie 454
— organiskie 453
— regulārie 457
— sindiotaktiskie 455
— sintētiskie 452
— stereoregulārie 454
— struktūras identitātes periods 454
— termoplastiskie 455
— termoreaktīvie 455
— trūkšanas pagarinājums 465
— virkņu sazarotība 466
Polimerizācija 456
— brīvo radikāļu klātbūtnē 460, 471, 472
— — — iniciatoru tipi 460
— — — iniciēšana 460, 462
— — — reakcijas apraušanās 461, 462
— — — vinilhlorīda 462
— — — virknes augšana 461, 462
— pēc jonu mehānisma 463, 477
— — jonkoordinācijas mehānisma 465, 470
— — — alkēnu 465
— — — karbanjonu mehānisma 463
— — — karbkatjonu mehānisma 463, 470
— — — izobutilēna 464
Polimerizācijas pakāpe 455
Polimetilēnhidroksifenilēni 469, 472

Polimetilmetakrilāts 334, 471
Polinukleotīdi 444
Poliolefini 465
Poliorganosiloksāni 478
Polipetīdi 390, 453
Polipropilēns 465, 470
Polipeptīdi 390, 453
Polisilāni 248
Polisilazāni 248, 250
Polisiloksāni 248, 250, 453, 469
— izmantošana 252
Polistirols 397, 453, 472
Politetrafluoretilēns 144
Polititānoksāni 453
Poliuretāni 476
Polivinilacetāts 90, 165, 475
Polivinilēteri 90
Polivinilhlorīds 90, 143, 471
Polivinilspirts 165, 453, 472
Porfīns 423
Porfirīni 423
Projekcijformulas 293, 294, 374, 375
Prolamīni 389
Prolīns 383
Propadiēns-1,2 76
Propanāls 155, 160, 261, 263, 266, 271
Propāndiols-1,2 iegūšana 139
Propāndiols-1,3 166
Propanols-1 152, 160, 266
— fizikālās īpašības 157
— iegūšana 154, 155
Propanols-2 152
— fizikālās īpašības 157
— iegūšana 153, 154
Propāns 53
— fizikālās īpašības 57
— nitrēšana 59, 201
Propānskābe (sk. propionskābe)
Propānsulfoskābes 60
Propargilspirts 164, 165
Propēna aihlorēšana 141
— dimerizācija 94
— fizikālās īpašības 458
— halogēnešana 70
— hidratācija 71
— hidrogēnešana 70
— iedarbība ar benzolu 74, 174
— — — bromīdepradi 90
— izmantošana 74, 459, 470
— oksidešana 72, 74
Propēn-2-ols-1 164
Propilacetāts 133
Propilamīns 205, 216
Propilēnoksīds 74
Propilētilketons 272
Propilhidrogēnsulfāts 153
 α -propilpiperidīns 443
Propin-2-ols-1 164
Propīns 85, 87, 137, 141
Propiofenons 287
Propionaldehīds (sk. propanāls)
Propionāti 329, 351

Propionilhlorīds 328
Propionskābe 272, 321, 322, 323, 324
Prostētiskās grupas 389
Proteīdi 388, 389
Proteīni 388, 389
Protonu magnētiskā rezonanse 34—43
Pseidonitroli 204
Purīns 415, 441, 442, 444
Pusacetāli 267, 296
— cikliskie 297, 299
Putuplasti 476, 477
Putupoliuretāni 476

Racemāts 374
Racemiskais maisījums 292, 372, 374, 375
Radikāļi 21
— brīvie 59, 80, 112, 129, 160, 161, 286, 460—462
— stabilie 118
Raksturīgās frekvences ISS 31, 33
Reagenti, elektrofile un nukleofīle 22
Reakcijas, aizvietošanas 21, 23
— atšķēšanas 21
— bimolekulārās 134
— centrs, elektrofilais un nukleofīlais 133
— elektrofilās 22
— heterolītiskās 22, 23
— monomolekulārās 134
— nukleofilās 22, 133, 160
— otrās kārtas 134
— pievienošanas 21
— pirmās kārtas 134
Reducēšana, arēnkarbaldehīdu 285
— diazonija sāļu 231
— heksožu 305
— karbonilsavienojumu 94, 266, 402
— karbonskābju funkcionālo atvasinājumu, amīdu 358
— — — — esteru 357
— — — — halogēnanhidrīdu 356
— — — — nitrilu 214
— nitroalkānu 205, 214
— nitroarēnu 208, 221
Reduplikācija 448
Reformatska reakcija 370, 371
Retinols 103
Retrogradācija 315
Rezīti 473
Rezoli 472
Rezorcīns 173, 181
 α -D-ribofuranoze 297, 307
 β -D-ribofuranoze 297, 307
1- β -D-ribofuranoziluracils (sk. uridīns)
Ribonukleāze 390
Ribonukleīnskābes 444, 450
Ribonukleoproteīdi 389
Riboze 296, 307
Rodanīds, amonija 407
Rožu eļļa 166
Ruberoidi 64
Saharozē 310, 311

Saite, bipolārā (sk. semipolārā)
— delokalizēta 110
— donoraakceptora 10
— enerģija 9
— garums 9
— koordinatīvā 10
— kovalentā 9, 10, 18
— π 18, 19
— polārā 11
— semipolārā 10
— σ 18
— ūdenražā 156
Salicilaldehids 280, 284
— izmantošana 287
Salicilskābe 179, 365, 373, 378, 380
Salicilskābes fenilesteris 378
Salols (sk. salicilskābes fenilesteris) —
Salsolins 439
Sekvence, aminoskābju 393
Sēņu cukurs (sk. trehaloze)
Serins 382, 383, 385
Sērorganisko savienojumu iedalījums 192
Sērskābes esteri 153
Seskviterpēni 101
Sevins 180
Sikatīvi 363
Silāndioli 248, 250, 478
Silanoli 248, 252
Silazāni 248, 252
Silikonu elastomēri (sk. kaučuks)
Silicijorganisko savienojumi 247
— — fizikālās īpašības 251
— — iegūšana 249, 350
— — infrasarkanie absorbcijas spektri 251
— — izmantošana 252
— — telpiskais raksturojums 251
— — tipi un nomenklatūra 247
Silikoni 252—254
Sililamini 248, 252
Siloksāni 248, 252
Sirds glikozīdi 309
Skābeņskābe 168, 339, 343
Skleroproteīni 389
Skraupa sintēze 436
Skudrskābe 321, 324, 329
— iegūšana 6, 272
— izmantošana 330
Skudrskābes aldehids 258
— amids 361
— iegūšana 260
Slāpekļa atvasinājumu iedalījums 199
Solāreļļa 63
D-sorbits 305, 309
L-sorboze 309
Spektroskopija 24
— elektronu 25—28
— infrasarkanā 28
— KMR 34—43
— ^{13}C 41
— PMR 34
— svārstību 28
— UV 25

α -spirāle 393, 394
Spirti, augstākie 163
— cerilspirts 163
— cetilspirts 163
— laurilspirts 163
— mericilspirts 163
— oktadecilspirts 163
Spirti (sk. alkanoli), pirmējie, otrējie, trešējie 153
Spirtu iedarbība ar halogēnūdenražiem 130, 160
— iegūšana 153, 167, 170
— izmantošana par alkilētājiem 221
— kvantitatīvā noteikšana 246
Sprāgstvielas 121, 210, 318
Stearāti 331
Stearīnskābe 321, 324, 330
Sterīni 103
Steroīdi 103
Stirols 121, 458, 472
Streptocīds 198
 α -struktūra (sk. α -spirāle)
 β -struktūra 395
Struktūrformulas 7, 8
Struktūras identitātes periods 454
Struktūrizomērija 7, 54
Sudraba metilacetilēnids 89
Sudraba spoguļa reakcija 272
Sukcinanhidrīds (sk. dzintarskābes anhidrīds)
Sulfadimetoksīns 198
Sulfamīdi 195, 197
Sulfanilamīdpreparāti 198
Sulfanilskābe 227, 228
Sulfanilskābes amīds 198
Sulfīdi 192, 198
— fizikālās īpašības 194
— iegūšana 194
— oksidēšana 195
p-sulfofenoldiazonija hlorīds 234
Sulfogrupa 195
Sulfohlorēšana 60
Sulfohlorīdi 193, 195
Sulfoksīdi 192
Sulfoni 193
Sulfooksidēšana 60
Sulfoskābes 195, 198
— esteri 197
— iedarbība ar elektrofilajiem un nukleofilajiem reaģentiem 197
— iegūšana 196
— izmantošana 198
— nomenklatūra 193
— saišu daba un telpiskais raksturojums 197
— sāļi 197, 267, 284
Sulfurēšana, anilina 227
— antracēna 119
— arēnu 111, 120, 196
— fenola 177
— furāna 420
— hinolīna 438

- Sulfurešana, naftalina 119
 — piridina 434
 — pirola 421
 — tiofena 422
 Sveķi, sintētiskie 472, 474, 476, 477
 Sviestskābe 321, 323, 324
 Svinorganiskie savienojumi 244
- Skiedras, mākslīgās 317
 — sintētiskās 120, 165, 178, 179, 274, 472, 475
 Sveicera reaģents 316
- Tartrāti 272, 379
 Tauriņi 6, 362
 Tautomērais līdzsvars 164, 300, 301, 401
 Tautomērija, enolu un karbonilsavienojumu 164
 — indoksila 428
 — β-ketoesteru 400
 — nitroalkānu un aci-nitroalkānu 204
 — N-nitrozoamīnu un diazohidroksīdu 230
 — purīna 442
 — tiourīnvielas 410
 — virknes—cikla 300
- Teflons 144
 Tekstolīts 179
 Teorija, dubleta—okteta 9
 — elektronu 9
 — radikāļu 6
 — tipu 7
 — uzbūves 7
- Tereftālskābe 338, 340, 344, 459, 473
 Terilēns (sk. lavsāns)
 Termoplastiskie polimēri 472
 Terpēni 100
 Terpentīns 102
 α-terpinēns 144
 α-terpineols 101
 Testosterons 104
- Tetraalkilamonija sāls 218
 Tetraalkilsilāni 247
 1,1,2,2-tetrabrompropāns 137
 Tetraetilsvins 246, 247
 Tetrafluoretilēns 142, 144, 458
 Tetrahidrofurāns 420
 1,2,3,4-tetrahidrohīnolīns 437
 Tetrahidroksialdehīdi (sk. aldopentozes)
 Tetrahidropirāns 415
 Tetrahidropirols 421
 Tetrahidrotiofēns 422
 Tetrahlorometāns 126
 — fizikālās īpašības 138
 — iegūšana 129
 — izmantošana 140
 Tetrahlorogleklis (sk. tetrahlorometāns)
 Tetrajadpirols 421
 Tetralīns 119
 Tetrametilālva 246
 Tetrametilamonija sāļi 211, 215
 Tetrametilēnoksidis (sk. tetrahidrofurāns)
 Tetrametilfosfonija bromīds 255
- Tetrametilsilāns 35, 251
 Tetraoksīdkarbonskābes (sk. cukurskābes)
 Tetrozēs 295, 296
 Tiaciklopentadiēns 414
 Tiamīns 430
 Tiazoli 415, 429
 Timīns 440, 447
 Tioēteri 192
 Tiofenols 192
 Tiofēns 423
 — acidofobitāte 418
 — fizikālās īpašības 418, 419
 — hidrogenēšana 422
 — iedarbība ar elektrofilajiem reaģentiem 422
 — iegūšana 416, 417
 — izmantošana 423
 — nomenklatūra 414
 — telpiskais raksturojums 418
 2-tiofēnsulfoskābe 422
 Tiokarbamīdi 407
 Tioāti 195, 412
 Tioļu aciditāte 195
 — fizikālās īpašības 194
 — iegūšana 194
 — nomenklatūra 192
 — oksidēšana 195
 Tiooglskābes atvasinājumi 410
 Tiospirti 192
 Tiourīnviela 406, 407, 409, 411, 413
 Tips, amonjaka 7
 — hlorūdeņraža u. c. 7
 Toluilgrupas 107
 Toluidīni 213, 223, 228
 p-toluilaldehīds 282
 o-toluilskābe 321, 324
 p-toluilskābe 336
 — PMR spektrs 337
 p-toluolkarbonskābe (sk. p-toluilskābe)
 p-toluolmagnija bromīds 336
 Toluols 94, 111, 121, 282
 Toluolsulfoskābes 196
 Trehaloze 310, 312
 Trešējais oglekļa atoms 54
 Trešjie alkanoli 153
 — amīni 211
 Triacetilceluloze 317
 Trialkilhlorosilāns 252
 4,4',4''-triaminotrietilkarbinols 238
 4,4',4''-triaminotrietilmetāns 238
 Trietilbromsilāns 247
 Tribromanilīns 226
 Tribromfenols 177
 Trietilalumiņi 246, 465
 Trietilamīns 216
 Trietilbromsilāns 247
 Trietilsilamīns 248
 Trifenilamīns 222
 Trifenilhlorometāns 118
 Trifenilhlorosilāns 251
 Trietilkarbinols 118, 239
 Trietilmetāna krāsvielas 179, 238

Trifenilmetāna krāsvielas, anjonās un katjonās 238, 239
Trifenilmetanols (sk. trifenilkarbinols)
Trifenilmetāns 115, 118, 122
Trifenilmētila dimērs 118
Trifenilmētilanjons 118
Trifenilmētilkatjons 118
Trifenilmētils 118
2,6,8-trihidroksipurīns 442
Trifenilsilānols 248
1,3,5-trihlorbenzols 128
1,1,1-trihlorētāna hidrolīze 323
1,1,1-trihlorētāns 139
Trihlorētiķskābe 367
Trihlorētilēns 90, 142, 144
Trihlorometāns 126
Trihlornitrometāns 205
Trimetilamīns 211, 215, 216, 217
Trimetilamonija hidroksīds 217
— jodīds 215
Trimetilamoniētiķskābes betaīns 386
N,N,N-trimetilamīnija jodīds 213
Trimetiletilamonija bromīds 218
Trimetilfosfīns 255
Trimetilfosfīts 255
2,4,6-trimetilheksahidro-1,3,5-triazīns 270
Trimetilhlorsilāns 251
Trimetilsilāns 247
1,3,5-trinitrobenzols 200, 207
Trinitrofenols 177, 207
2,4,6-trinitrotoluols 206, 207
Trinukleotīdi 446
2,4,6-trioksipirimidīns 441
2,6,8-trioksupurīns 442
Trioli 169
Triplekša stīkls 472
Tripropilamīns 216
Tripsīns 391
Triptofāns 383, 385
Trisvertīgie spirti 169
Tropilija katjons 125

Odeņraža saite, iekšmolekulārā 341, 401
— — — starpmolekulārā 156, 216
— — — enerģija 157
Odra—Sergejeva metode 174
Ulmaņa reakcija 187
Uracils 440
Uretāni 405, 407, 409
Uridīns 446
Uridīn 5'-monofosforskābe 446
Urīnskābe 442
Urīnvielas alkilēšana 411
— — — bāziskums 410
— — — fizikālās īpašības 409, 410
— — — hidrolīze 411
— — — iedarbība ar malonesteri 411
— — — nukleofilajiem reagentiem 411
— — — iegūšana 6, 407, 408

— izmantošana 412, 413, 459, 476
— nitrozēšana 411
— telpiskais raksturojums 410
Urotropīns 270
Uzbūve, molekulas 7
Uzbūves teorija 6, 7

Valdena apgriezība 135, 379
Valīns 383
Vanilīns 280, 284, 287
Vara metilacetilēnīds 89
— tetramīnhidroksīds 316
Vārpsteļļa 63
Vaski 163
Vicīnālie dihalogēnalkāni 139
Vieglais benzīns 63
Vienādājums, Bora 24
— — — Sredingera 13
Vienvertīgie spirti, piesātinātie 152
Viljamsona reakcija 159
Viļņu funkcija 13, 17
Vinilacetāts 90, 165, 458, 471
Vinilacetilēns 90
Vinilbromīds 142
Vinilēteri 90
Vinilētilēteris 88
Vinilhlorīda fizikālās īpašības 142, 458
— — — iegūšana 90
— — — izmantošana 143, 471
— — — polimerizācija 462, 471
Viniljodīds 142
2-vinilpiridīns 435
Vinilspirts 87, 166
Vinogskābe 375
Vinogu cukurs 307
Vinols 165
Vīnskābes 365, 371, 372, 379
Virca reakcija 136
Virsmaktīvas vielas 163, 198
Virusi 388
Viskoze 317
Viskozēs zīds 317, 413
Vitamīni 362
— — — A 103
— — — B₁ 430
— — — B₁₂ 424, 425
— — — Bc 198
— — — C 309
— — — PP 435
Vitīns 389

Zandmeijera reakcija 145
Zaiceva likumbā 136, 161
Zīpes 300
Zieķeļļas 63

Zultskābes 103
Zūstošās eļļas 363

SATURS

Saisinājumi un apzīmējumi	4
1. Ievads	5
1.1. Organisko savienojumu uzbūves teorija	6
1.1.1. Ķīmiskā saite	9
1.1.2. Kvantu mehānikas elementi un elektronu teorijas pamatprincipi organiskajā ķīmijā	13
1.2. Organisko savienojumu reakciju un reagentu klasifikācija	21
1.3. Organisko vielu fizikālās pētīšanas metodes	24
1.3.1. Spektroskopiskās pētīšanas metodes	24
1.3.2. Gāzu un šķidrums hromatogrāfija	44
1.4. Organisko savienojumu klasifikācija	45
1.4.1. Funkcionālās grupas	46
1.5. Organisko savienojumu nomenklatūra	46
2. Ogļūdeņraži	51
2.1. Alkāni	52
2.1.1. Nomenklatūra un izomērija	52
2.1.2. Iegūšanas metodes	56
2.1.3. Fizikālās īpašības	57
2.1.4. Ķīmiskās īpašības	58
2.1.5. Svarīgākie pārstāvji. Nafta un tās pārstrāde	61
2.1.6. Pārskats par alkāniem	64
2.2. Alkēni	65
2.2.1. Nomenklatūra un izomērija	65
2.2.2. Alkēnu iegūšana	67
2.2.3. Fizikālās īpašības	68
2.2.4. Ķīmiskās īpašības	70
2.2.5. Svarīgākie pārstāvji	73
2.2.6. Pārskats par alkēniem	75
2.3. Alkadiēni	76
2.3.1. Nomenklatūra un izomērija	76
2.3.2. Iegūšanas metodes	77
2.3.3. Fizikālās īpašības	77
2.3.4. Ķīmiskās īpašības	79
2.3.5. Svarīgākie pārstāvji	80
2.3.6. Pārskats par alkadiēniem	82
2.4. Alkāni	83
2.4.1. Nomenklatūra un izomērija	83
2.4.2. Iegūšanas metodes	84
2.4.3. Fizikālās īpašības	85
2.4.4. Ķīmiskās īpašības	86
2.4.5. Pārskats par alkāniem	91
2.5. Alicikliskie savienojumi	91
2.5.1. Iegūšanas metodes	93
2.5.2. Fizikālās īpašības	95
2.5.3. Ķīmiskās īpašības	97

2.5.4.	Aliciklisko savienojumu izmantošana	99
2.5.5.	Pārskats par cikloalkāniem	99
2.5.6.	Svarīgākās alicikliskās dabasvielas	100
2.6.	Arēni	104
2.6.1.	Nomenklatūra un izomērija	106
2.6.2.	Monocikliskie arēni	108
2.6.3.	Policikliskie arēni	115
2.6.4.	Arēnu izmantošana	121
2.6.5.	Pārskats par arēniem	122
2.6.6.	Ciklisko konjugēto sistēmu «aromātiskais» raksturs	123
3.	Halogēnogļūdeņraži	126
3.1.	Nomenklatūra un izomērija	127
3.2.	Monohalogēnalkāni	128
3.2.1.	Iegūšanas metodes	129
3.2.2.	Fizikālās īpašības	131
3.2.3.	Ķīmiskās īpašības	132
3.3.	Dihalogēnalkāni un polihalogēnalkāni	137
3.3.1.	Iegūšanas metodes	137
3.3.2.	Fizikālās un ķīmiskās īpašības	138
3.4.	Monohalogēnalkānu, dihalogēnalkānu un polihalogēnalkānu izmantošana	139
3.5.	Halogēnalkēni	140
3.5.1.	Iegūšanas metodes	141
3.5.2.	Fizikālās un ķīmiskās īpašības	141
3.5.3.	Halogēnalkēnu izmantošana	143
3.6.	Halogēnarēni	144
3.6.1.	Iegūšanas metodes	145
3.6.2.	Fizikālās īpašības	146
3.6.3.	Ķīmiskās īpašības	146
3.6.4.	Halogēnarēnu izmantošana	148
3.7.	Pārskats par halogēnogļūdeņražiem	149
4.	Ogļūdeņražu hidroksilatvasinājumi	151
4.1.	Alkanoli (piesātinātie vienvērtīgie spirti)	152
4.1.1.	Nomenklatūra un izomērija	152
4.1.2.	Iegūšanas metodes	153
4.1.3.	Fizikālās īpašības	156
4.1.4.	Ķīmiskās īpašības	158
4.1.5.	Svarīgākie pārstāvji	162
4.2.	Alkenoli un alkinoli (nepiesātinātie spirti)	164
4.2.1.	Svarīgākie pārstāvji	165
4.3.	Dioli (glikoli, divvērtīgie spirti)	166
4.3.1.	Iegūšanas metodes	167
4.3.2.	Ķīmiskās īpašības	167
4.4.	Trioli (trisvērtīgie spirti)	169
4.4.1.	Iegūšanas metodes	170
4.4.2.	Ķīmiskās īpašības	171
4.5.	Fenoli	173
4.5.1.	Nomenklatūra un izomērija	173
4.5.2.	Iegūšanas metodes	174
4.5.3.	Fizikālās īpašības	175
4.5.4.	Ķīmiskās īpašības	176
4.5.5.	Svarīgākie pārstāvji	178
4.6.	Arēndioli (divvērtīgie fenoli)	181
4.7.	Pārskats par ogļūdeņražu hidroksilatvasinājumiem	182
5.	Eteri	186
5.1.	Iegūšanas metodes	187
5.2.	Fizikālās īpašības	187
5.3.	Ķīmiskās īpašības	188
5.4.	Svarīgākie pārstāvji	190
6.	Ogļūdeņražu sēra atvasinājumi	192
6.1.	Tioli un sulfīdi	193
6.1.1.	Iegūšanas metodes	194

6.1.2. Fizikālās īpašības	194
6.1.3. Ķīmiskās īpašības	195
6.2. Sulfoskābes	195
6.2.1. Iegūšanas metodes	196
6.2.2. Fizikālās un ķīmiskās īpašības	196
6.3. Sērorganisko savienojumu svarīgākie pārstāvji	197
7. Ogļūdeņražu slāpekļa atvasinājumi	199
7.1. Nitrosavienojumi	199
7.1.1. Nomenklatūra un izomērija	199
7.1.2. Nitroalkāni	201
7.1.3. Nitroarēni	206
7.2. Amini	211
7.2.1. Nomenklatūra un izomērija	211
7.2.2. Alkilamini	213
7.2.3. Alkāndiamini	219
7.2.4. Alkilamīnu un alkāndiamīnu svarīgākie pārstāvji	220
7.2.5. Arilamīni	221
7.3. Diazosavienojumi un azosavienojumi	228
7.3.1. Arēndiazonija sāļi	229
7.3.2. Azoarēni, Azokrāsvielas	232
7.4. Pārskats par ogļūdeņražu slāpekļa atvasinājumiem	235
8. Trifenilmetāna krāsvielas un antrahinonkrāsvielas	238
8.1. Trifenilmetāna krāsvielas	238
8.2. Antrahinonkrāsvielas	239
9. Elementorganiskie savienojumi	242
9.1. Metālorganiskie savienojumi	242
9.1.1. Iegūšanas metodes	243
9.1.2. Fizikālās un ķīmiskās īpašības	244
9.1.3. Svarīgākie pārstāvji	247
9.2. Silīcijorganiskie savienojumi	247
9.2.1. Iegūšanas metodes	248
9.2.2. Fizikālās īpašības	251
9.2.3. Ķīmiskās īpašības	252
9.2.4. Lielmolekulāro silīcijorganisko savienojumu izmantošana	252
9.3. Fosfororganiskie savienojumi	254
9.3.1. Iegūšanas metodes	255
9.3.2. Fizikālās un ķīmiskās īpašības, Izmantošana	256
10. Aldehīdi un ketoni	257
10.1. Nomenklatūra un izomērija	258
10.2. Piesātinātie aldehīdi un ketoni	259
10.2.1. Iegūšanas metodes	259
10.2.2. Fizikālās īpašības	262
10.2.3. Ķīmiskās īpašības	265
10.2.4. Svarīgākie pārstāvji	273
10.3. Nepiesātinātie aldehīdi un ketoni	274
10.3.1. Iegūšanas metodes	274
10.3.2. Fizikālās un ķīmiskās īpašības	275
10.3.3. Svarīgākie pārstāvji	276
10.4. Aromātiskie aldehīdi un ketoni	279
10.4.1. Iegūšanas metodes	280
10.4.2. Fizikālās un ķīmiskās īpašības	282
10.4.3. Svarīgākie pārstāvji	287
10.5. Pārskats par karbonilsavienojumiem	288
11. Ogļhidrāti	291
11.1. Ogļhidrātu telpiskā izomērija	291
11.2. Monosaharīdi	295
11.2.1. Fizikālās un ķīmiskās īpašības	302
11.2.2. Svarīgākie pārstāvji	306

11.3.	Disaharīdi	309
11.3.1.	Svarīgākie pārstāvji	311
11.4.	Polisaharīdi	313
11.4.1.	Ciete	313
11.4.2.	Celuloze	315
12.	Karbonskābes	319
12.1.	Monokarbonskābes	320
12.1.1.	Piesātinātās monokarbonskābes	322
12.1.2.	Nepiesātinātās monokarbonskābes	332
12.1.3.	Arēnmonokarbonskābes	335
12.2.	Dikarbonskābes	338
12.2.1.	Dikarbonskābju nomenklatūra	338
12.2.2.	Iegūšanas metodes	339
12.2.3.	Fizikālās un ķīmiskās īpašības	341
12.2.4.	Svarīgākie pārstāvji	343
12.3.	Pārskats par karbonskābēm	344
13.	Karbonskābju funkcionālie atvasinājumi	347
13.1.	Iegūšanas metodes	349
13.2.	Fizikālās un ķīmiskās īpašības	353
13.3.	Svarīgākie karbonskābju funkcionālie atvasinājumi	360
14.	Aizvietotās karbonskābes	365
14.1.	Halogēnkarbonskābes	367
14.1.1.	Iegūšanas metodes	367
14.1.2.	Fizikālās un ķīmiskās īpašības	367
14.1.3.	Svarīgākie pārstāvji	369
14.2.	Hidroksikarbonskābes	370
14.2.1.	Iegūšanas metodes	370
14.2.2.	Fizikālās un ķīmiskās īpašības	372
14.2.3.	Svarīgākie pārstāvji	378
14.3.	Aminokarbonskābes	380
14.3.1.	Iegūšanas metodes	380
14.3.2.	Fizikālās un ķīmiskās īpašības	381
14.3.3.	Svarīgākie pārstāvji	387
14.4.	Olbaltumvielas	388
14.4.1.	Olbaltumvielu uzbūve	390
14.4.2.	Olbaltumvielu telpiskā struktūra	393
14.4.3.	Peptīdu un olbaltumvielu sintēze	396
14.5.	Aldehīdskābes un ketoskābes (okso-skābes)	398
14.5.1.	Iegūšanas metodes	398
14.5.2.	Fizikālās un ķīmiskās īpašības	399
14.5.3.	Svarīgākie pārstāvji	404
14.6.	Ogļskābes atvasinājumi	404
14.6.1.	Iegūšanas metodes	406
14.6.2.	Fizikālās un ķīmiskās īpašības	408
14.6.3.	Svarīgākie pārstāvji	412
15.	Heterocikliskie savienojumi	414
15.1.	Pieclocekļu heterocikliskie savienojumi	416
15.1.1.	Furāns, tiofēns, pirols	416
15.1.2.	Kondensēti pieclocekļu heterocikliskie savienojumi ar vienu heteroatomu	425
15.1.3.	Pieclocekļu heterocikliskie savienojumi ar diviem heteroatomiem	429
15.2.	Sešlocekļu heterocikliskie savienojumi ar vienu heteroatomu	431
15.2.1.	Piridīns	431
15.2.2.	Hinolīns un izohinolīns	436
15.2.3.	Pirāns un tā atvasinājumi	439
15.2.4.	Sešlocekļu heterocikliskie savienojumi ar diviem slāpekļa atomiem	440
15.2.5.	Kondensētas heterocikliskas sistēmas	441

15.3. Alkaloidi	442
15.4. Nukleīnskābes un olbaltumvielu biosintēze	444
16. Lielmolekulārie savienojumi	451
16.1. Lielmolekulāro savienojumu klasifikācija	452
16.2. Lielmolekulāro savienojumu uzbūve un fizikāli ķīmiskās īpašības	454
16.3. Lielmolekulāro savienojumu sintēzes metodes	456
16.3.1. Polimerizācija	456
16.3.2. Polikondensācija	466
16.4. Svarīgākie lielmolekulārie savienojumi	470
Literatūra	479
Svarīgāko terminu vārdnīca	481
Personu rādītājs	491
Alfabētiskais rādītājs	493

ALFABĒTISKAIS RĀDĪTĀJS



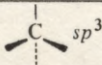
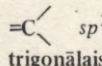
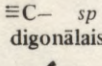
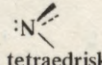
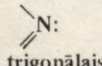
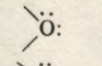
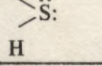
Kontroleksamplärs

[52-
1

№	№	№
1	2	3
4	5	6
7	8	9
10	11	12
13	14	15
16	17	18
19	20	21
22	23	24
25	26	27
28	29	30
31	32	33
34	35	36
37	38	39
40	41	42
43	44	45
46	47	48
49	50	51
52	53	54
55	56	57
58	59	60
61	62	63
64	65	66
67	68	69
70	71	72
73	74	75
76	77	78
79	80	81
82	83	84
85	86	87
88	89	90
91	92	93
94	95	96
97	98	99
100	101	102

№	№	№
1	2	3
4	5	6
7	8	9
10	11	12
13	14	15
16	17	18
19	20	21
22	23	24
25	26	27
28	29	30
31	32	33
34	35	36
37	38	39
40	41	42
43	44	45
46	47	48
49	50	51
52	53	54
55	56	57
58	59	60
61	62	63
64	65	66
67	68	69
70	71	72
73	74	75
76	77	78
79	80	81
82	83	84
85	86	87
88	89	90
91	92	93
94	95	96
97	98	99
100	101	102

Dažu atomu raksturojums

Atoms, orbitāļu hibridizācijas veids	Atomu kovalentais rādiuss r , nm	Leņķis starp saitēm
 tetraedriskais	0,077	109° 28'
 trigonālais	0,067	120°
 digonālais	0,060	180°
 tetraedriskais	0,07	106–109°
 trigonālais	0,062	120°
 	0,066	105°
 	0,104	95–100°
H	0,037	—

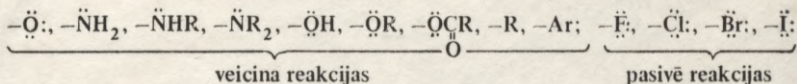
Kovalento saišu garumi un enerģija

Saite	Saites garums, nm	Saites enerģija, kJ/mol
C – C	0,154	344
C = C	0,133	615
C ≡ C	0,121	812
C – H	0,109	415

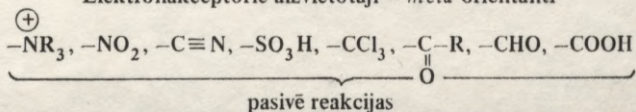


Elektrofilo reagentu orientācija benzē

Elektronodonorie aizvietotāji – *orto* un *para* orientanti



Elektronakceptorie aizvietotāji – *meta* orientanti



Reagenti

Elektrofilie reagenti	Nukleofilie reagenti
Katjoni: $H^{\oplus} , X^{\oplus} , NO^{\oplus} , NO_2^{\oplus}$ $HSO_3^{\oplus} , R^{\oplus}$	Anjoni: $H^{\ominus} , :\ddot{X}^{\ominus} , R^{\ominus} , HO^{\ominus}$ $R-\ddot{O}^{\ominus} , R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-\ddot{O}^{\ominus}$ $Ar-\ddot{O}^{\ominus} , R_2\ddot{N}^{\ominus} , HS^{\ominus}$
Protodonorās skābes un aprotonās skābes (Lūisa skābes): $HNO_3 , H_2SO_4 , AlCl_3 , FeCl_3 , BF_3 , SnCl_4$	Neitrālas molekulas: $H-\ddot{O}-H , R-\ddot{O}H , Ar-\ddot{O}H , R-\ddot{O}-R , R-\overset{\overset{S}{\parallel}}{S}-R , H_3N:$ $\begin{matrix} R \\ \\ R-\ddot{N}: \\ \\ R \end{matrix}$

