AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI TƏHSİL NAZİRLİYİ
SUMQAYIT DÖVLƏT UNİVERSİTETİNİN NƏZDİNDƏ
SUMQAYIT DÖVLƏT TEXNİKİ KOLLECİ

«Üzvi kimya-1»

fənnindən mühazirələr
(qiyabi təhsil)

Orta ixtisas təhsili müəssisələrində
fənnin tədrisi üçün nəzərdə tutulub

Tərtib edən: Əliyeva Samirə Yəhya qızı

SUMQAYIT-2020

1. Üzvi kimyanın predmeti, əhəmiyyəti və inkişaf tarixi. Üzvi maddələrin kimyəvi quruluş nəzəriyyəsi

Kimyanın əsas tədqiqat obyekti kimyəvi birləşmələr və onların çevrilmələridir. Üzvi kimya kimyanın bir budağı olub karbonun və daha doğrusu, karbohidrogenlərin digər elementlər ilə əmələ gətirdiyi birləşmələrdən bəhs edir. Üzvi kimyanın sərbəst bir elm olmasının başlıca səbəbləri aşağıdakılardan ibarətdir:

1. Hazırda üzvi birləşmələrin sayı 12 milyondan çoxdur. Bu isə yerdə qalan elementlərin birləşmələrindən qat-qat artıqdır. Başqa sözlə, yerdə qalan elementlərin birləşmələrinin sayı 650 minə qədərdir. Təkcə bir faktı qeyd etmək lazımdır ki, hər il üzvi sintez ilə məşğul olanlar 250-300 mindən çox yeni üzvi birləşmə sintez edirlər. Ona görə də üzvi birləşmələrin sayı gündən-günə artır. Bu hər şeydən əvvəl karbon atomunun xüsusi qabiliyyətindən irəli gəlir. Digər elementlərdən fərqli olaraq karbon atomları bir-biri ilə birləşib uzun karbon zənciri və müxtəlif ölçüdə halqalar əmələ gətirir. Halqada müxtəlif heteroatomlar yerləşə bilər.

2. Üzvi birləşmələr müxtəlif xassə daşıyan müstəsna təcrübi əhəmiyyəti olan maddələrdir. Onlar canlı orqanizmin fəaliyyətində mühüm rol oynayırlar.

3. Karbon dörd valentli element olduğundan həm dörd elektron verir, həm də dörd elektron alır və bununla da möhkəm elektron örtüyü yaradır. Karbon atomu başqa elektroneytral atomlarla kovalent, elektromüsbət və elektromənfi atomlarla elektron almaqla və verməklə ion əlaqəli birləşmələr yaradır.

4. Üzvi maddələrin reaksiya qabiliyyəti qeyri-üzvi maddələrdən kəskin fərqlənir. Məhz buna görə də üzvi birləşmələrin quruluşunu təyin etmək üçün yeni spesifik metodların yaranması zərurəti ortaya çıxmışdır.

5. Tərkibi və molekul kütləsi eyni olan üzvi maddələr öz quruluşları ilə bir-birindən fərqlənir və müxtəlif birləşmələr əmələ gətirir(izomeriya hadisəsi). Bundan əlavə fəza izomerliyi - L, D. Məsələn, C_6H_{14} tərkibli heksanın 5 izomeri vardır. Qeyri-üzvi kimyada izomerlik hadisəsinə az rast gəlinir. Məsələn, polimorfizm, allotropiya.

Üzvi kimyanın inkişaf tarixi. Üzvi kimyanın inkişaf tarixini bir neçə dövrə ayırmaq olar:

Birinci (empirik) dövr. Bu üzvi kimya anlayışının meydana çıxması ilə əlaqədar olan dövrdür. Bu dövrdə üzvi maddələr bitki və heyvan orqanizmlərindən alınır, maddələrin təmizlənməsi üsulları öyrənilirdi. Quru distillə, qıcqırma, distillə, sublimasiya kimi proseslər meydana çıxmışdı. Bəzi

üzvi maddələrin tərkibini öyrənmək və sintez etmək üçün təşəbbüslər göstərilirdi.

İkinci dövr kimyada atom-molekul anlayışları və çəki nisbətinin irəli sürülməsi, maddənin saxlanması qanunu kimi Lavuazye—Lomonosov fikirlərinin meydana çıxması ilə əlaqədar olan dövrdür.

Üçüncü dövr sintez və quruluş nəzəriyyəsi dövrü adlana bilər. Bu dövr keçən əsrin ortalarından başlayaraq 1920-ci illərə qədər davam etmişdir. Bu dövrdə üzvi kimyanın tərəqqisinə, əsasən, aşağıdakı 3 fakt səbəb olmuşdur. 1. həyat qüvvəsi nəzəriyyəsinin məğlubiyyəti və bununla əlaqədar olaraq üzvi sintezin tərəqqisi. 2. A.M.Butlerovun nəzəri cəhətdən kimya tarixində böyük əhəmiyyəti olan quruluş nəzəriyyəsi. 3. daş kömür qətranının emalı və bununla əlaqədar olaraq yeni üzvi sintetik kimya sənayesinin meydana çıxması.

Dördüncü dövr 1920-ci ildən başlayaraq zəmanəmizə qədər gələn vaxtı əhatə edir. Bu dövrdə neftin krekinq məhsullarının, təbii və süni qazların kimyada geniş istifadə olunması ilə əlaqədar olaraq üzvi kimyanın açıq zəncirli karbon birləşmələri sahəsi sürətlə inkişaf edir. Bir çox əhəmiyyətli təbii materialları əvəz edə bilən sintetik kauçuk, süni və sintetik liflər, plastik kütlələr kimi sintetik polimer birləşmələr sənayesinin meydana çıxması ilə yüksək molekullu üzvi birəşmələrin öyrənilməsində böyük nailiyyətlər əldə edilir; yüksək molekullu üzvi birləşmələr kimyası müstəqil elmi sahəyə çevrilir. Üzvi maddələrin quruluşunun öyrənilməsi ilə əlaqədar olaraq atomların elektron quruluşu əsasında, molekulların fəza quruluşunu daha düzgün izah edən yeni nəzəriyyələr və yeni fiziki-kimyəvi üsullar bu dövrün görkəmli nailiyyətlərindəndir. O vaxtdan dünyanın müxtəlif laboratoriyalarında müxtəlif üzvi maddələr sintez edilir və bəzən yeni üzvi maddələr əvvəlcə laboratoriyalarda sintez olunur, sonra təbiətdə tapılırdı.

Hazırda kimya laboratoriyası bu cəhətdən təbiəti ötmüşdür, təbiətdə olmayan bir çox üzvi maddələr sənaye miqyasında alınır. Yaşadığımız dövr sintetik kimya dövrüdür. Bu dövrün böyük texniki nailiyyətlərindən biri sintetik polimer maddələrin çoxlu miqdarda alınması və bu maddələrin xalq təsərrüfatının müxtəlif sahələrində əhəmiyyətli yer tutmasıdır.

Üzvi maddələrin kimyəvi quruluş nəzəriyyəsi.

1. Radikallar nəzəriyyəsi. Dahi alman alimi Libix acı badam yağından eyni qrup daşıyan bir sıra maddələr almışdır, bu zaman o eyni qrupların həmin birləşmələrdə təkrar olmasını müşahidə etmişdir. Bu maddələrdə benzoy aldehidi C_6H_5CHO, benzoy turşusu C_6H_5COOH, benzoilxlorid C_6H_5COCl və s.-də $C_6H_5C{=}O$ qrupunun olduğunu və təkrarlandığını görmüş və bunu radikal adlandırmışdır. O zamanlar təsəvvür olunurdu ki, radikallar kimyəvi reaksiya

zamanı dəyişmədən bir birləşmədən digərinə keçir, bununla alimlər radikalı atoma bənzətməklə onların dəyişilməz olduğunu göstərirdi. Sonra fransız alimi Düma göstərdi ki, radikallar kimyəvi reaksiyaya daxil olur və dəyişir. Məsələn,

$$CH_3COOH + Cl_2 \xrightarrow[-HCl]{} CH_2Cl{-}COOH + Cl_2 \xrightarrow[-HCl]{} CHCl_2{-}COOH + Cl_2 \xrightarrow[-HCl]{} CCl_3COOH$$

2. Tiplər nəzəriyyəsi. Sonradan radikallar nəzəriyyəsinin əvəzinə daha çox sahəni əhatə edən tiplər nəzəriyyəsi Loran, Jerar və Düma tərəfindən irəli sürüldü. Bununla onlar üzvi birləşmələrin quruluşlarının təcrübi yolla müəyyən etməyin mümkünsüz olduğunu söyləyərək, yalnız onların çevrilmələrinə uyğun təsnifata bölməyə üstünlük verdilər. Bu təsnifata görə üzvi birləşmələr beş tipə bölünür: −OH-lar su tipi, hidrogen xlorid, hidrogen sulfid, ammonyak və metan tipi.

Su tipli — $H{-}O{-}H$, $CH_3{-}O{-}H$, $CH_3{-}O{-}CH_3$

Hidrogen xlorid tipli — $H{-}Cl$, $CH_3{-}Cl$, $C_2H_5{-}Cl$

Hidrogen sulfid tipli — $H{-}S{-}H$, $CH_3{-}S{-}H$, $CH_3{-}S{-}CH_3$

Ammonyak tipli — NH_3, CH_3NH_2, $(CH_3)_2NH$

Metan tipli — CH_4, $CH_3{-}CH_3$, $CH_3{-}CH_2{-}CH_3$

Belə əvəzolmalarla üzvi birləşmələr tiplər şəklində ayrıldıqda öyrənilməyə başlanmışdır. Ancaq bu faktlar və təsəvvürlər üzvi kimyəvi birləşmələrin vahid və tam sistemini izah edə bilmirdi. Bu gözlənilən əhatəli yeni nəzəriyyənin yerinə yetirilməsi Aleksandr Mixailoviç Butlerovun üzərinə düşdü.

3. Kimyəvi quruluş nəzəriyyəsi. 19 sentyabr 1861-ci ildə A.M.Butlerov özünün kimyəvi quruluş nəzəriyyəsini irəli sürdü. Nəzəriyyənin müddəaları aşağıdakılardır: 1. Kimyəvi birləşmələrin molekulunda müəyyən edilmiş qaydada atomların əlaqələri mövcuddur ki, buna da kimyəvi quruluş deyilir; 2. Birləşmələrin kimyəvi xassəsi onun molekulunun quruluşu və tərkibi ilə təyin edilir; 3. Tərkibi və molekul kütləsi eyni olan birləşmələrin müxtəlif quruluşda olması izomerlik hadisəsinin yaranması zərurətini doğurur; 4. Ayrı-ayrı reaksiyalarda molekulların ancaq az bir hissəsi dəyişir, məhz buna görə həmin molekulların kimyəvi quruluşunu müəyyən etmək olar; 5. Molekulun tərkibinə daxil olan atomların kimyəvi təbiəti onların daxil olduğu molekuldakı atomlardan, onların mövqeyindən və onların qarşılıqlı təsirindən asılıdır. 6. Karbon atomları nəinki başqa atomlarla, həmçinin öz aralarında da kimyəvi əlaqə yaradır.

2. Üzvi birləşmələrin təsnifatı və əsas xammal mənbələri

Üzvi kimya iki böyük şöbəyə ayrılır.

1. Açıq zəncirli karbon birləşmələri və ya alifatik birləşmələr. Bu birləşmələrdə karbon atomları bir-biri ilə birləşib şaxəsiz –C–C–C–C–C–C–C– və ya şaxəli –C–C(–C)–C–C(–C)–C– karbonlar zənciri əmələ gətirir.

Bu birləşmələrə atsiklik və bəzən yağlı birləşmələr də deyilir.

2. Qapalı zəncirli karbon birləşmələri —karbon atomları bir-biri ilə birləşərək qapalı zəncir əmələ gətirirsə, bu birləşmələrə qapalı, tsiklik və ya həlqəvi birləşmələr deyilir. Bunlar da iki yerə bölünür:

1) qapalı zəncirin əmələ gəlməsində yalnız karbon atomları iştirak edən birləşmələr. Bunlara karbotsiklik birləşmələr deyilir.

2) halqanın əmələ gəlməsində karbondan başqa digər atomlar da iştirak edirsə, bunlara heterotsiklik birləşmələr deyilir.

Karbotsiklik birləşmələr də üç yerə bölünür:

1) alitsiklik, yaxud polimetilen birləşmələri;

2) terpenlər və ətir yağları;

3) aromatik birləşmələr, yaxud benzol törəmələri.

Yuxarıda göstərilən qrup birləşmələr tərkiblərində olan funksional qruplardan (OH, CO, COOH, NH_2 və s.) asılı olaraq müxtəlif siniflərə bölünür. Bunlardan aşağıdakı sinifləri göstərmək olar:

1) karbohidrogenlər —tərkibində karbon və hidrogen olan birləşmələr;

2) halogenli birləşmələr —tərkibində karbon və hidrogendən başqa xlor, brom, yod və flüor olan birləşmələr; R–Hal

3) spirtlər —tərkibində hidroksil qrupu (–OH) olan birləşmələr; R–OH

4) efirlər —iki molekul spirtdən bir molekul su çıxarmaqla və ya iki radikalın bir oksigenlə birləşməsindən alınan birləşmələr; R–O–R

5) aldehid və ketonlar — tərkibində karbonil qrupu >C=O olan birləşmələr;

6) üzvi turşular — tərkibində karboksil (–COOH) qrupu olan birləşmələr;

7) efirlər, yağlar — spirtlərlə turşuların qarşılıqlı təsirindən alınan birləşmələr;

8) oksid, peroksid, hidroperoksid, ozonid və oksonium kimi tərkibində karbon, hidrogen və oksigen olan bir sıra birləşmələr;

9) kükürdlü birləşmələr;

10) azotlu birləşmələr;

11) element-üzvi birləşmələr — S, N, metallardan başqa qalan elementlərin üzvi birləşmələri;

12) metal-üzvi birləşmələr;

13) qarışıq funksiyalı birləşmələr — tərkibində hidroksil, karboksil, karbonil və başqa kombinasiyalarda bir neçə xarakterli qruplar olan birləşmələr.

Üzvi birləşmələrin (maddələrin) təbii mənbələri aşağıdakılardır:

1. Neft ; a) Parafin nefti- Ruminiya, Qroznı, Pensilvaliya (ABŞ) b) Naftenlərlə zəngin olan- Bakı, Kaliforniya. Emba və s. c) Aromatiklərlə zəngin olan-Borno, Sumatra, Perm. Neftdən 2000-ə qədər maddə alınır.

2. Daş kömür–3000-ə qədər maddə alınır. Aşağıdakı fraksiyaları vardır;

a) Daş kömür qətranı b) Koks c) Koks qazı d) NH_3-su

3. Təbii qaz-90%-dən çox metandır

4. Üzvi maddələrin daha bir mənbəyi – canlı təbiət və ilk növbədə bitki, meşə və kənd təsərrüfatı məhsullarıdır. Sellülozadan çox böyük miqdarda kağız, selloloid, süni liflər alınır. Oduncaqdan texniki etil spirti, skipidar, kanifol, furfurol, nişastadan, taxıldan, kartofdan isə yeyinti spirti alınır. Bitki yağından əlif yağı alınır. Az miqdarda isə təbii piqmentlər, tibbi preparatlar, bitki alkaloidləri, antibiotiklər alınır.

3. Üzvi reaksiyaların təsnifatı.
Üzvi birləşmələrdə elektron effektləri

Üzvi kimyada reaksiyaların təsnifatı. Üzvi reaksiyalar istiqamətinə görə dörd əsas tipə bölünür: *1. Əvəzetmə reaksiyası 2. Birləşmə reaksiyası 3. Ayrılma (parçalanma) reaksiyası 4. Yenidən qruplaşma reaksiyası*

Bir qayda olaraq reaksiyada iştirak edən əsas maddə substrat adlanır. Digər komponentə isə şərti olaraq reagent kimi baxılır.

Reaksiyalar mexanizminə görə isə elektrofil, nukleofil və radikal olur. Reaksiyaya girən molekulda elektron sıxlığının yayılması onun əsas üzvi reagent ilə qarşılıqlı təsirdə olmasını təyin edir. Məsələn, etilbromiddə brom ilə birləşmiş karbon atomunun elektron sıxlığına mənfi yüklü hissəciklərin NC^-, OH^-, $:NH_3$, $:NR_3$ həmləsinə məruz qalır.

Etil bromid ilə natrium-hidroksidin reaksiyasına baxaq:

$$\underset{\text{substrat}}{CH_3{-}CH_2^+} \longrightarrow Br^- + \underset{\text{reagent}}{OH^-} \longrightarrow CH_3{-}CH_2OH + Br^-$$

Bu halda təsir edən hissəcik nukleofil reagent, reaksiya isə nukleofil reaksiya adlanır. Elektron sıxlığı az olanlar və ya kationlar H^+, NO_2^+, $C_6H_5N_2^+$ və ya mərkəzində elektronu çatmayan SO_3, BF_3 molekulları substrat ilə qarşılıqlı təsirdə olur:

$$C_6H_5{-}OCH_3 + NO_2^+ \longrightarrow CH_3O{-}C_6H_4{-}NO_2 + H^+$$

İstifadə olunan hissəcik elektrofil reagent, reaksiya isə elektrofil reaksiya adlanır.

Elektrofil və nukleofil reaksiyalara heterolitik reaksiyalar da deyilir.

Ən çox istifadə edilən nukleofillər:

OH^-, RO^-, RS^-, $RCOO^-$, Hal^-, CN^-, H^-, NH_2^-, ≡N:, =O:, =S:, RLi (faktiki R^-), RMgX (R^-), $LiAlH_4$ (H^-);

Elektrofillər:

H^+, H_3O^+, $C_6H_5N_2^+$, HNO_3 (faktiki NO_2^+), H_2SO_4 (SO_3), HNO_2 (NO^+), R_3C^+, $RC^+{=}O$, BF_3, $AlCl_3$, $ZnCl_2$;

Cütləşməmiş elektrona malik radikal hissəciyinin köməyi ilə gedən reaksiyalara radikal və ya homolitik reaksiyalar deyilir. Radikallar çox yüksək reaksiya qabiliyyətinə malik olduqlarına görə substratda elektron sıxlığının paylanmasına qarşı az həssasdır:

$$Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2Cl\cdot \qquad (a)$$

$$CH_4 + Cl\cdot \longrightarrow \cdot CH_3 + HCl \qquad (b)$$

$$\cdot CH_3 + Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl + Cl\cdot \qquad (c)$$

Ultrabənövşəyi şüaların təsiri ilə xlor molekulundan sərbəst Cl· radikalı əmələ gəlir. İki ardıcıl (b) və (c) radikalların reaksiyasının nəticəsində metilxlorid alınır.

Olefinlərdə ikiqat əlaqəyə birləşmə əsasən elektrofil birləşmə reaksiyasına aiddir:

$$>C{=}C< + Cl_2 \longrightarrow [>C \overset{Cl^+}{=} C<]Cl^- \longrightarrow [>C \overset{Cl}{\overset{+}{-}} C<] \longrightarrow >\underset{\underset{Cl}{|}}{C}-\overset{Cl}{\overset{|}{C}}<$$

$>C=O$ və $>C=N-$ qruplarında ikiqat əlaqəyə birləşmə reaksiyası nukleofillərin hücumu ilə getdiyindən bunlar nukleofil birləşmə reaksiyası adlanır.

$$>C{=}O + CN^- \longrightarrow >\underset{\underset{O^-}{|}}{C}-CN$$

Nukleofil və elektrofil agentlərin təsiri ilə substratda ayrılma və ya eliminləşmə reaksiyaları baş verir və atomlar arasında əlavə əlaqə yaranır:

$$R\underset{\underset{H}{|}}{C}H-\underset{\underset{J}{|}}{C}H_2 + RO^- \longrightarrow R-CH{=}CH_2 + ROH + J^-$$

$$CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{H_2C-H}{|}}{C}}-OH + H^+ \longrightarrow H_3C-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_2}{\|}}{C}} + H_2O$$

Əgər reaksiyaya daxil olan molekulda qruplar yerini dəyişirsə (köçürsə) belə hadisəyə molekuldaxili yenidən qruplaşma deyilir. Məsələn, pinakolin qruplaşması molekuldaxili yenidən qruplaşmaya aiddir.

Reaksiyaya girən molekuldan qrup digər molekula köçürsə, belə yenidən qruplaşmaya molekullararası yenidən qruplaşma deyilir.

Elektrofilin, nukleofilin və radikalın təsiri ilə yenidən qruplaşma baş verir. Adətən yenidən qruplaşma nəticəsində ayrılma və birləşmə reaksiyalarından sonra daha davamlı birləşmə alınır. Molekulda əlaqənin qırılması qeyri-simmetrik və ya heterolitik baş verdikdə hər iki elektron bir atomda qalır. Simmetrik və ya homolitik qırılmada isə hər bir atomda bir elektron qalır.

X /: Y	X ÷ Y
əlaqənin heterolitik qırılması	əlaqənin homolitik qırılması

Məsələn: $CH_2{=}CH-CH_2/{:}J \longleftrightarrow CH_2{=}CH-CH_2^+ + J^-$

əlaqənin heterolitik qırılması

$$C_6H_5-\underset{\underset{O\cdot/\cdot OH}{|}}{C}{=}O \longrightarrow C_6H_5-\underset{\underset{O^-}{|}}{C}{=}O + HO^-$$

əlaqənin homolitik qırılması

Heterolitik qırılma reaksiyaları ion reaksiyaları, homolitik qırılma reaksiyaları isə radikal reaksiyaları adlanır.

Üzvi birləşmələrdə elektron effektləri.

Üzvi birləşmələrin molekulları polyar kovalent rabitəli olduğundan molekulda elektron sıxlığı qeyri-bərabər paylanır. Yəni molekul polyar olur. Polyarlaşma iki cür olur:

1) daimi polyarlaşma 2) müvəqqəti polyarlaşma.

Daimi polyarlaşma–molekulun normal (statik) halında baş verən polyarlaşmadır.

Müvəqqəti polyarlaşma–xarici polyarlaşdırıcının təsirilə yaranan polyarlaşmadır.

Molekulda elektronların paylanmasının (sürüşməsinin) mahiyyəti ingilis alimləri - Lyüis, Lepuors, Robinson və İnqold tərəfindən öyrənilmişdir.

Molekulda hansı elektronların sürüşməsindən asılı olaraq, elektron effektlərini aşağıdakı növlərə ayırmaq olar:

1) İnduksiya (induktiv) elektron effekti

2) Hiperkonyuqasiya (və ya τ ,π qoşulma və ya Natan - Beker effekti və ya ifrat qoşulma) elektron effekti.

3) Mezomer və elektromer effektləri.

4. Alkanların quruluşu, sp^3-hibridləşmə. Homoloji sırası, adlandırılması, alınması, xassələri və tətbiqi.

Tərkibi yalnız σ-əlaqə ilə birləşən karbon və hidrogen atomlarından ibarət olan tsiklik halqaya malik olmayan üzvi birləşmələrə doymuş karbohidrogenlər deyilir. Doymuş karbohidrogenlərin tərkibindəki karbon atomları sp^3 hibrid halındadır. Doymuş karbohidrogenlərin ümumi formulu C_nH_{2n+2}-dir. Quruluşları və kimyəvi xassələri ilə yaxın olan, bir-birindən bir və ya bir neçə $-CH_2-$ (metilen) qrupu ilə fərqlənən sıraya *homoloji sıra*, $-CH_2-$ qrupuna isə *homoloji fərq* deyilir. Homoloji sıranın birinci üç nümayəndəsinin (metan, etan, propan) izomeri yoxdur. Doymuş karbohidrogen molekulundan bir hidrogen atomu qoparmaqla uyğun karbohidrogen radikalı alınır və C_nH_{2n+1} ümumi formulu ilə göstərilir. Uyğun radikalı adlandırarkən karbohidrogenin adındakı «an» şəkilçisi «il» şəkilçisi ilə əvəz edilir.

CH_4— metan	CH_3—metil
C_2H_6— etan	C_2H_5—etil
C_3H_8— propan	C_3H_7—propil
C_4H_{10}— butan	C_4H_9—butil
C_5H_{12}— pentan	C_5H_{11}—pentil (amil)
C_6H_{14}— heksan	C_6H_{13}—heksil
C_7H_{16}— heptan	C_7H_{15}—heptil
C_8H_{18}— oktan	C_8H_{17}—oktil
C_9H_{20}—nonan	C_9H_{19}—nonil
$C_{10}H_{22}$—dekan	$C_{10}H_{21}$—desil

Homoloji sıranın dördüncü nümayəndəsi olan butan normal və budaqlanmış halda olur. Beləliklə, butanda quruluş izomerliyi başlayır:

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$ $\qquad$ $CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_3$

metil etil metan, n-butan $\qquad$ 2-metil propan, trimetil metan, izobutan

Homoloji sıranın beşinci nümayəndəsi olan pentanın üç, heksanın beş quruluş izomeri mövcuddur. Sırada karbon atomlarının sayının artması ilə quruluş izomerlərinin sayı artır.

Alkil radikalların izomerliyi propil (C_3H_7-) radikalından başlanır:

$CH_3-CH_2-CH_2-$ $\qquad$ $CH_3-\underset{\underset{|}{}}{CH}-CH_3$

n- və ya birli propil radikalı $\qquad$ izo- və ya ikili propil radikalı

Butil radikalının (C_4H_9-) dörd izomeri mövcuddur:

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-$ $\qquad$ $CH_3-\overset{\overset{|}{}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}-CH_3$

n-butil radikalı $\qquad$ üçlü butil radikalı

$$CH_3-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-$$

ikili butil radikalı

$$CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_2-$$

izo-butil radikalı

Göstərilən misallardakı ikili və üçlü sözləri radikalın sərbəst valentliyinin hansı karbon atomuna məxsus olduğunu göstərir. Karbohidrogen zəncirinin bir ucunda üçlü karbon atomunda iki metil qrupunun olduğu halda və başqa şaxələnmə mövcud olmadıqda birləşmə və ya radikal adlandırılarkən «izo-» sözönlüyündən istifadə edilir. Şaxəsiz zəncirin bir ucunda dördlü karbon atomunda üç metil qrupunun varlığını göstərmək üçün «neo-» sözönlüyündən istifadə edilir:

$$\begin{array}{l} H_3C \\ \quad\diagdown \\ \quad\ \ CH-CH_2-CH_3 \\ \quad\diagup \\ H_3C \end{array}$$

izo-pentan

$$\begin{array}{l} H_3C \\ \quad\diagdown \\ H_3C-C-CH_3 \\ \quad\diagup \\ H_3C \end{array}$$

neo-pentan

Doymuş şaxəli karbohidrogenlər əsasən iki üsulla adlandırılır. Bunlardan birisi səmərəli üsul adlanır. Bu üsulla doymuş karbohidrogenləri adlandırmaq üçün onlara sıranın birinci nümayəndəsi olan metanın törəməsi kimi baxılır. Metan əsası kimi ən az hidrogeni olan karbon atomu qəbul edilərək ona birləşmiş radikalların adları sadalandıqdan sonra (adlar kiçikdən böyüyə prinsipi üzrə sadalanır) birləşmənin adının sonuna metan sözü əlavə edilir.

$$H_3C-\underset{\underset{CH_2-CH_3}{|}}{CH}-CH_2-CH_2-CH_3$$

metil etil propil metan

Daha müasir və təkmilləşmiş advermə üsulu kimyaçıların beynəlxalq cəmiyyətində qəbul edilmiş YUPAK nomenklatura üsuludur. Bu adlandırma üsulu ilə doymuş karbohidrogenləri adlandırmaq üçün birləşmədəki ən uzun karbon zənciri seçilib, şaxələnmə yaxın olan ucdan nömrələnir. Radikalların yerləşdiyi karbon atomunun nömrəsi göstərilməklə, radikalın adı deyilir və sonda seçilmiş uzun zəncirə uyğun gələn karbohidrogenin adı göstərilir.

$$H_3C^1-{}^2\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-{}^3\underset{\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH_2}}{\underset{|}{CH}}-{}^4\underset{\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH_2}}{\underset{|}{CH}}-{}^5CH_2-{}^6CH_2-{}^7CH_3$$

2-metil, 3,4-dietil heptan

Alınma üsulları.

1. C_{11}-ə qədər karbohidrogenlər təbii qazın və neftin benzin fraksiyasından alınır.

2. Laboratoriya şəraitində pentendən başlayaraq doymamış karbohidrogenləri yüksək təzyiq və temperaturda katalitik (Pd, Pt, Ni) hidrogenləşdirməklə almaq olur.

$$R{-}CH{=}CH_2 + H_2 \xrightarrow{kat} R{-}CH_2{-}CH_3$$

3. *Vürs reaksiyası:* alkanların monohalogenli törəmələrinə natrium metalının təsirindən uyğun alkanlar alınır.

$$2CH_3CH_2Br + 2Na \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CH_3 + 2NaBr$$

Bu reaksiya üçün iki müxtəlif alkilhalogenid götürülərsə, eyni zamanda üç karbohidrogen qarışığı alınır:

$$3C_2H_5J + 3CH_3CH_2CH_2J \xrightarrow{+6Na} C_4H_{10} + C_5H_{12} + C_6H_{14} + 6NaJ$$

4. Karbon turşularının duzlarının qələvi ilə əridilməsindən də alkanlar alınır:

$$CH_3COONa + NaOH \longrightarrow CH_4 + Na_2CO_3$$

5. Kori və Xaus alkanları almaq üçün litiumüzvi birləşmədən və mis duzlarından istifadə etmişlər:

$$R{-}X + 2Li \longrightarrow R{-}Li + LiX$$

$$2R{-}Li + CuJ \longrightarrow R_2CuLi + LiJ$$

$$R_2CuLi + 2R'{-}J \longrightarrow 2R{-}R' + LiJ + CuJ$$

Fiziki xassələri. Alkanların homoloji sırasının ilk dörd nümayəndəsi qazdır. Pentandan (C_5H_{12}) pentadekanadək ($C_{15}H_{32}$) qədər olan nümayəndələri mayedir. $C_{15}H_{32}$-dən sonrakı nümayəndələri isə bərk maddələrdir. Uyğun maye karbohidrogenin düz zəncirli quruluşa malik izomeri, şaxəli zəncirlilərə nisbətən yüksək qaynama temperaturuna malikdirlər. Alkanlar suda həll olmurlar, üzvi həlledicilərdə isə həll olurlar. Onların sıxlığı vahiddən kiçikdir. Doymuş karbohidrogenlərin homoloji sırasında karbon atomlarının sayı artdıqca karbohidrogenlərin ərimə və qaynama temperaturları tədricən artır. Propan və butan adi şəraitdə təzyiq altında mayeləşir.

Kimyəvi xassələri. Alkanlar birləşmə reaksiyasına daxil olmurlar, ona görə ki, onların molekulundakı karbon atomları hidrogen atomları ilə doymuş haldadır. Qatı sulfat turşusu, kalium-permanqanat, kalium-bixromat adi otaq temperaturunda alkanlarla reaksiyaya daxil ola bilmirlər.

Alkanların molekulundakı hidrogen atomları yüksək temperaturda və katalizatorun iştirakı ilə müxtəlif atom və qruplarla əvəzetmə reaksiyasına daxil olur.

1. *Halogenləşmə* alkanlar üçün ən xarakterik reaksiyadır.halogenləşmə reaksiyasının sürəti F>Cl>Br>J bu göstərilən sıra üzrə azalır. Flüorla metanın qarşılıqlı təsirindən reaksiya ekzotermik olduğundan nəticədə karbon və hidrogen flüorid alınır.

Bu reaksiya azot mühitində (yəni qismən inert şəraitdə) aparıldıqda karbon 4-flüoridin alınmasına nail olunur:

$$CH_4 + 4F_2 \longrightarrow CF_4 + 4HF$$

Bundan başqa alkilflüoridlər flüorun qeyri-üzvi duzlarının alkilxloridlərlə, bromidlərlə və yodidlərlə qarşılıqlı təsirindən də alına bilərlər:

$$2C_2H_5Br + HgF_2 \longrightarrow 2C_2H_5F + HgBr_2$$

Xlor doymuş karbohidrogenlərlə yalnız ultrabənövşəyi şüanın təsiri ilə 300°C qızdırıldıqda və ya katalizatorların iştirakı ilə reaksiyaya daxil ola bilir. Reaksiya nəticəsində metan molekulundakı hidrogenlər mərhələlərlə xlorla əvəz olunur və dörd xlorlu törəmə qarışığı alınır ki, sonra onlar bir-birindən ayrılır: bunlar metil xlorid, metilen xlorid, xloroform və karbon 4-xlorid birləşmələridir:

$$CH_4 + Cl_2 \xrightarrow{hv} CH_3Cl + HCl$$

$$CH_3Cl + Cl_2 \xrightarrow{hv} CH_2Cl_2 + HCl$$

$$CH_2Cl_2 + Cl_2 \xrightarrow{hv} CHCl_3 + HCl$$

$$CHCl_3 + Cl_2 \xrightarrow{hv} CCl_4 + HCl$$

Bu reaksiya radikal əvəzetmə (S_R) mexanizmi ilə gedir. Əvvəlcə ultrabənövşəyi şüanın təsirindən xlor molekulu xlor atomlarına dissosiasiya edir:

$$Cl{-}Cl \xrightarrow{hv} 2Cl\cdot$$

Sonra xlor atomu alkan molekulundan hidrogen atomunu özünə birləşdirərək hidrogen-xlorid əmələ gətirir ki, bu halda da alkil radikalı əmələ gəlir:

$$H_3C{:}H + Cl\cdot \longrightarrow H_3C\cdot + HCl$$

Axırıncı mərhələdə əmələ gəlmiş alkil radikalı xlor molekuluna həmlə edir, bu halda isə alkilhalogenid alınır və xlor atomu əmələ gəlir.

$$H_3C\cdot + Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl + Cl\cdot$$

Beləliklə, zəncirvari reaksiya başlanır və sonrakı mərhələlərdə davam edir. Bu zəncirvari reaksiya mühitdə olan radikalların və atomların bir-biri ilə birləşməsi nəticəsində başa çata bilir:

$$R\cdot + Cl\cdot \longrightarrow R{-}Cl; \quad R\cdot + R\cdot \longrightarrow R{-}R; \quad Cl\cdot + Cl\cdot \longrightarrow Cl{-}Cl$$

2. *Nitrolaşma reaksiyası.* M.J.Konovalov 1889-cu ildə alkanları 140°C-də duru nitrat turşusu (11-14%) ilə təzyiq altında nitrolaşdırmışdı.

$$H_3C{-}CH_2{-}\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}{-}CH_3 + HNO_3 \xrightarrow[-H_2O]{} H_3C{-}CH_2{-}\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}{-}NO_2$$

izopentan 2-nitro 2-metil butan

3. *Sulfolaşma reaksiyası.* Alkanların ali nümayəndələri oleum ilə sulfolaşırlar:

$$R{-}H + \underset{\text{oleum}}{H_2SO_4} \longrightarrow R{-}SO_3H + H_2O$$

4. *Sulfoxlorlaşma reaksiyaları.* Sulfotörəmələrin alınmasında sulfoxlorlaşma reaksiyasının mühüm praktiki əhəmiyyəti var.

$$Cl{-}Cl \xrightarrow{h\nu} 2Cl\cdot$$

$$CH_3{-}(CH_2)_{10}{-}CH_3 + Cl\cdot \longrightarrow CH_3{-}(CH_2)_{10}{-}CH_2\cdot + HCl$$

$$CH_3{-}(CH_2)_{10}{-}CH_2\cdot + SO_2 \longrightarrow CH_3{-}(CH_2)_{10}{-}CH_2SO_2\cdot + Cl_2 \xrightarrow[-Cl\cdot]{}$$

$$\longrightarrow CH_3{-}(CH_2)_{10}{-}CH_2SO_2Cl$$

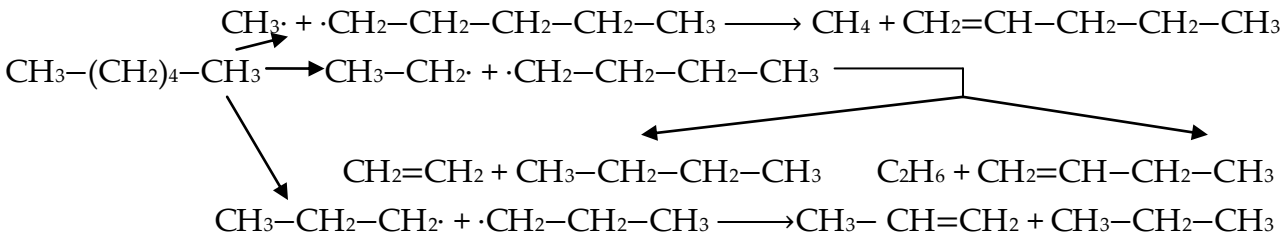
Alınan sulfonil xloridi natrium qələvisi ilə sabunlaşdırdıqda sulfoturşunun natrium duzu alınır:

$$CH_3{-}(CH_2)_{10}{-}CH_2SO_2Cl + NaOH \longrightarrow CH_3{-}(CH_2)_{10}{-}CH_2SO_2Na + NaCl$$

5. *Sulfooksidləşmə reaksiyası.* Sulfooksidləşmə reaksiyası da sənaye əhəmiyyətlidir, yəni bu reaksiyasından da yuyucu maddələrin alınmasında istifadə edilir.

$$R{-}H + 2SO_2 + O_2 + H_2O \longrightarrow RSO_2OH + H_2SO_4$$

6. *Krekinq.* Alkanlar termiki krekinqə məruz qaldıqda ona ekvivalent miqdarda kiçik molekullu alkan və olefin alınır. Heksanın krekinqindən alınan məhsulları sxematik olaraq aşağıdakı kimi göstərmək olar:



Tətbiqi. Xalq təsərrüfatında metan və eləcə də digər karbohidrogenlər əsas enerji ehtiyatı olmaqla yanaşı, üzvi sintezin əsas xammal mənbəyidir. Neftin fraksiyalarından alınan karbohidrogen qarışığı (benzin) avtomobil və təyyarələrdə, reaktiv təyyarə və raketlərdə yanacaq kimi geniş istifadə edilir. Metan, etan, propan və butan qazı məişətdə yanacaq rolunu oynayır.

5. Alkenlərin quruluşu, sp^2-hibridləşmə, izomerliyi, nomenklaturası, alınması, xassələri və tətbiqi

Tərkibində bir ikiqat əlaqə saxlayan karbohidrogenlərə alkenlər deyilir. Alkenlərin ilkin nümayəndəsi etilendir. Onların ümumi formulu C_nH_{2n} olub, öz aralarında homoloji sıra yaradırlar.

İzomerlik alkenlərdə tərkibində dörd karbon atomu olan butilendən (C_4H_8) başlayır. İkiqat əlaqənin karbohidrogen zəncirində yerləşməsindən asılı olaraq, izomerlər bir-birindən fərqlənir. Bundan əlavə, radikalların ikiqat əlaqəyə nəzərən fəzada yerləşməsindən asılı olaraq, *sis-* və *trans-* həndəsi izomerlik də alkenlərdə ortaya çıxır. Məsələn:

sis-2-buten *trans*-2-buten

Alken molekulunda π-əlaqəsi olduğuna görə iki karbon arasında olan σ-əlaqəsinin oxu ətrafında sərbəst fırlanma mümkün olmadığına görə *sis-* və *trans-* həndəsi izomeri yaranır. *Sis*-izomerdən *trans*-izomerə keçid yalnız yüksək temperaturda və ya katalizatorun iştirakı ilə mümkün olur.

Alkanlara nisbətən alkenlərdə quruluş izomerlərinin sayı çox olur. Məsələn, butanın iki izomeri olduğu halda, butilenin üç izomeri mövcuddur.

Alkenləri Beynəlxalq üsul ilə adlandırdıqda *-an* şəkilçisi əvəzinə *-en* şəkilçisi əlavə edilir. Məsələn, C_2H_4 eten, C_3H_6 propen, C_4H_8 buten.

Alkenlərə trivial ad verəndə *-ilen* şəkilçisindən istifadə olunur. C_2H_4 etilen, C_3H_6 propilen, C_4H_8 butilen, C_5H_{10} pentilen (amilen) və s.

Aşağıda verilmiş alken Beynəlxalq üsulla belə adlandırılır:

$$^1CH_3-^2CH=^3C(CH_3-CH-CH_3)-^4CH_2-^5CH_2-^6CH(CH_2-CH_3)-^7CH_2-^8CH_2-^9CH_3$$

6-etil 3-izopropil nonen-2

Alınma üsulları.

1. Alkanları xrom 3-oksid katalizatorunun iştirakı ilə 300 °C -də dehidrogenləşdirdikdə alkenlər alınır. Məsələn, butan 1-buten və 2-butenə çevrilir:

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 \xrightarrow{Cr_2O_3} CH_2=CH-CH_2-CH_3 + H_2$$

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 \xrightarrow{Cr_2O_3} CH_3-CH=CH-CH_3 + H_2$$

Katalitik krekinq prosesində alkenlərin ilk dörd nümayəndəsi alınır.

2. Laboratoriyada müxtəlif turşuların (H_2SO_4, H_3PO_4), alüminium-oksidin, fosfor 5-oksidin, $KHSO_4$ və digər katalizatorların iştirakı ilə spirtlər dehidratasiya reaksiyasına məruz qalır.

$$CH_3-CH_2-OH \xrightarrow{katalizator} CH_2=CH_2 + H_2O$$

Spirtlərdən suyun ayrılması Zaytsev qaydasına uyğun olaraq gedir və hidrogen ən az olan yerdən qopur:

$$(H_3C)_2CH(OH)-CH_2-CH_3 \longrightarrow \underset{\text{2-metil 2-buten}}{(CH_3)_2CH=CH-CH_3} + H_2O$$

Dehidratasiya prosesində ikiqat əlaqə öz yerini dəyişir:

$$(CH_3)_2CHCH_2CH_2OH \longrightarrow \begin{cases} (CH_3)_2CHCH=CH_2 \\ (CH_3)_2C=CHCH_3 \\ CH_2=C(CH_3)CH_2CH_3 \end{cases}$$

3. Monohalogen əvəzli karbohidrogenlərdən hidrogen halogenidləri ayırmaqla da alkenləri almaq olur. Bu məqsədlə qələvinin spirtdəki məhlulundan istifadə edilir:

$$CH_3-CH_2Cl + KOH \longrightarrow CH_2=CH_2 + KCl + H_2O$$

4. Alkenləri almaq üçün bəzi hallarda asetilen karbohidrogenlərini Pd katalizatorunun iştirakı ilə seçici hidrogenləşdirirlər.

$$HC\equiv CH + H_2 \xrightarrow{Pd} CH_2=CH_2$$

Fiziki xassələri. Alkenlərin ilk dörd nümayəndəsi qazdır. C_5-C_{17} arasında olan homoloji sıranın üzvləri mayedir. Ondan sonrakılar bərk haldadır. Alkanlarda olduğu kimi şaxəli alkenlər düz zəncirli nümayəndələrə nisbətən yuxarı temperaturda qaynayır. «*Sis-*» izomerləri adətən «*trans-*»lara nisbətən aşağı temperaturda qaynayır. «*Trans-*»lar isə «*sis-*»lərə nisbətən yüksək ərimə temperaturuna malikdir. Alkenlərin sıxlığı vahiddən kiçikdir. Lakin onların sıxlığı alkanlardan yüksəkdir. Suda az həll olurlar və kompleks əmələ gətirirlər.

Kimyəvi xassələri. Alkenlərin reaksiya qabiliyyəti onların tərkibində olan π və σ əlaqələrin birgə olduğu sp^2 valent vəziyyəti ilə xarakterizə olunur. Onlar üçün ən xarakterik əlamət birləşmə reaksiyalarına daxil olmalarıdır.

Hidrogenin birləşməsi. Alkenlərin özlərinə hidrogeni birləşdirərək doymuş karbohidrogenlərə çevrilir: $RCH_2-CH=CH_2 + H_2 \rightarrow RCH_2CH_2CH_3$

Reaksiya adətən katalizatorların iştirakı ilə gedir. Əgər katalizatorlardan istifadə edilmirsə, onda reaksiya yüksək temperaturda aparılır. Bu halda da olefinin özü parçalanır. Katalizator kimi Pt və Pd-dan istifadə edilir.

Halogenlərin birləşmə reaksiyası. Halogenlər olefinlərə çox asan birləşir və visinal dihalogenidlər əmələ gətirir: $CH_2{=}CH_2 + Br_2 \rightarrow CH_2Br{-}CH_2Br$

Reaksiyanın sürəti halogenin təbiətindən asılıdır. Flüorun olefinlərə birləşməsi alovlanma ilə gedir. Yod yalnız günəş işığının təsiri altında zəif birləşir. Halogenlərin alkenlərə birləşmə reaksiyası ion və radikal mexanizmi ilə gedir. İon birləşmə reaksiyasının mexanizmi aşağıdakı kimi ehtimal edilir. Əvvəlcə halogen ikiqat rabitəyə hücum edir, elektronlarını özünə çəkərək π-kompleksi əmələ gətirir. Sonra mənfi brom anionu (Br^-) ayrılır. Əmələ gəlmiş karbaniona (σ –kompleksi) brom birləşir. Halogenlərin köməyi ilə olefinlərin keyfiyyət və miqdarı təyin edilir.

Hidrohalogenləşmə reaksiyası. Alkenlərə hidrogen yodid birləşmə reaksiyasına ən asan daxil olur. Hidrogen flüorid nəmin iştirakı ilə olefinlərə birləşir və eyni zamanda polimerləşmə də baş verir. Hidrogen halogenidlərin alkenlərə birləşməsi ehtimal ki, aralıq karbkationun əmələ gəlməsi ilə ion mexanizmi üzrə gedir. Qeyri-simmetrik olefinlərə hidrogen halogenidlərin birləşməsi Markovnikov qaydası ilə gedir, yəni hidrogen ən çox hidrogeni olan karbon atomuna birləşir.

Yalnız hidrogen halogenidlərin alkenlərə birləşməsi ion mexanizmi ilə gedən zaman Markovnikov qaydasına tabe olur. Birləşmə reaksiyası radikal mexanizmi ilə gedəndə birləşmə Markovnikov qaydasının əksinə gedir. Buna Xaraşın peroksid effekti deyilir. Reaksiyanın mexanizmi aşağıdakı kimi fərz edilir:

$$H_2O_2 + 2HBr \rightarrow 2Br\cdot + H_2O$$

$$CH_3{-}CH{=}CH_2 + Br\cdot \rightarrow CH_3{-}\dot{C}H{-}CH_2Br$$

$$CH_3{-}\dot{C}H{-}CH_2Br + HBr \rightarrow CH_3{-}CH_2{-}CH_2Br + Br\cdot$$

Hipohalogenləşmə. Olefinlərə hipohalogenit turşularının və onların efirlərinin birləşməsi Markovnikov qaydası ilə gedir. Elektromənfi OH^- qrupu az hidrogenləşmiş karbona birləşir:

$$CH_3{-}CH{=}CH_2 + HOCl \rightarrow CH_3{-}CHOH{-}CH_2Cl$$

Hidratlaşma. Katalizatorların iştirakı ilə olefinlər suyu özünə birləşdirir və spirtə çevrilir. Ehtimal ki, reaksiya karbkation mexanizmi ilə gedir:

Əksər spirtləri olefinlərdən alarkən sulfat turşusundan istifadə edilir. Lakin onun çatışmayan cəhətləri vardır. Onun regenerasiyası və aparaturanın sıradan çıxması problem olaraq kimyaçıların qarşısında durur. Son vaxtlarda katalizator kimi silikageldən istifadə edilir.

Oksidləşmə. Alkenlər müxtəlif oksidlərlə qarşılıqlı təsirdə olur.

1. Hava oksigeninin təsiri ilə olefinlər oksidləşərək peroksid birləşməsi əmələ gətirir.

$$CH_2{=}CH{-}CH_3 + O_2 \longrightarrow CH_2{=}CH{-}CH_2{-}O{-}O{-}H \xrightarrow[-OH\cdot]{}$$

$$\longrightarrow CH_2{=}CH{-}CH_2{-}O\cdot \begin{cases} \xrightarrow{RH} CH_2{=}CH{-}CH_2{-}OH + R\cdot \\ \longrightarrow CH_2{=}CH{-}CHO + H\cdot \end{cases}$$

2. Hava oksigeni ilə Ag katalizatorunun iştirakında üzvi oksidlər alınır:

$$2CH_2{=}CH_2 + O_2 \xrightarrow{Ag} 2\underset{\diagdown\ \diagup}{CH_2{-}CH_2}\ O$$

Analoji olaraq etilen benzoil peroksid ilə reaksiyaya girir.

$$2CH_2{=}CH_2 + C_6H_5COOOH \xrightarrow{CH_2Cl,25^\circ C} 2\underset{\diagdown\ \diagup}{CH_2{-}CH_2}\ O + C_6H_5COOH$$

3. Kalium-permanqanatın təsiri ilə (Vaqner reaksiyası) və ya H_2O_2 iştirakı ilə alkenlər qlikollara çevrilirlər:

$$3CH_2{=}CH_2 + 2KMnO_4 + 4H_2O \longrightarrow 3CH_2OH{-}CH_2OH + 2MnO_2 + 2KOH$$

4. Qüvvətli oksidləşdiricilərin iştirakı ilə ($KMnO_4$, HNO_3, H_2CrO_4) olefinlər ikiqat əlaqə olan yerdən qırılır, keton və turşulara çevrilir:

$$(CH_3)_2C{=}CH{-}CH_3 \xrightarrow{CrO_3} CH_3COCH_3 + CH_3COOH$$

$$CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}CH_3 \xrightarrow{CrO_3} CH_3COOH + CH_3CH_2COOH$$

Bu üsulun köməyi ilə olefinlərin quruluşu müəyyən edilir.

Alkilləşmə. Olefinlərin birləşmə reaksiyaları içərisində alkilləşmə reaksiyasının mühüm əhəmiyyəti vardır. Bu reaksiyanın köməyi ilə zəncir uzanır: $(CH_3)_2C{=}CH_2 + CH_3CH(CH_3)CH_3 \xrightarrow{H_3PO_4} (CH_3)_2CH{-}CH_2{-}C(CH_3)_3$

Bu reaksiyanın köməyi ilə yüksək oktan ədədli motor yanacağı olan izooktan (2,2,4-trimetil pentan) alınır.

İzomerləşmə reaksiyası. Yüksək temperaturda katalizatorların iştirakı ilə alkenlər izomerləşir və ikiqat əlaqə öz yerini dəyişir:

$$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_3 \longrightarrow \begin{cases} CH_3{-}CH_2{=}CH{-}CH_3 \\ CH_2{=}C(CH_3){-}CH_3 \end{cases}$$

Polimerləşmə reaksiyası. Alkenlərin ən xarakterik reaksiyalarından biri onların bir-biri ilə əlaqəyə girib iri molekullu birləşməyə çevrilmələridir. Etilen monomerlərindən istifadə edərək müxtəlif katalizatorların, təzyiqin, şüanın, sərbəst radikalların təsirindən iri molekullu birləşmə olan polietilen alınır:

$$nCH_2{=}\ CH_2 \rightarrow (-CH_2-CH_2-)_n$$

Tətbiqi. Hazırda neftin krekinqindən alınan doymamış karbohidrogenlər çox asan əldə edildiklərinə, yüksək və müxtəlif reaksiya qabiliyyətlərinə görə aromatik karbohidrogenlər və asetilen ilə yanaşı üzvi kimya sənayesinin ən mühüm xammal mənbələrindən biridir. Etilenin ən əsas tətbiq sahəsi ondan polietilenin istehsalıdır. Etil spirtinin alınmasında da etilendən geniş istifadə edilir. Etilen gümüş (Ag) katalizatorunun iştirakı ilə oksidləşdirilir və etilen oksidi alınır. Etilen oksidi kimya sənayesində geniş istifadə edilir. Məsələn, etilenqlikolun alınmasında ilkin məhsul rolunu oynayır. Onun əsasında alınan etilenxlorhidrin və asetaldehiddən müxtəlif çevrilmələr əsasında çoxlu sayda faydalı birləşmələr alınır. Propilen və izobutilen motor yanacaqlarının oktan ədədini yüksəldən aşqarların istehsalında geniş tətbiq olunur. Propilen əsasında izopropil spirti, aseton, allilxlorid, akril nitril və digər maddələr alınır. Propilenin əsas hissəsi polipropilen polimerinin alınmasına sərf edilir. n-butenlər Cr_2O_3 katalizatoru iştirakında 500°C-də dehidrogenləşdirilir və sintetik kauçukun ən mühüm monomeri olan divinilin istehsalında geniş tətbiq edilir.

6. Alkadienlərin quruluşu, alınması, xassələri və tətbiqi

Tərkibində iki ikiqat rabitəsi olan karbohidrogenlərə dien karbohidrogenləri deyilir. Onların ümumi formulu C_nH_{2n-2}-dir. İkiqat əlaqələrin yerləşmə vəziyyətindən asılı olaraq dien karbohidrogenləri üç qrupa bölünür:

1. Molekulunda ikiqat rabitələri qonşu karbonda yerləşən dien karbohidrogenlərə kumulə olunmuş dienlər deyilir.

$H_2C=C=CH_2$ allen (propadien)

2. İkiqat rabitələri bir σ-əlaqə ilə bir-birindən ayrılan dienlərə konyuqə edilmiş və ya qoşulmuş dienlər deyilir:

$H_2C=CH-HC=CH_2$ divinil (butadien-1,3)

3. İkiqat rabitələri bir-birindən $(CH_2)_n$ n=1 ÷ 6 və s. aralı olan dien karbohidrogenlərinə izoləedilmiş dienlər deyilir: $H_2C=CH-(CH_2)_n-HC=CH_2$

Birinci və ikinci qrup dien karbohidrogenləri özlərinə xarakterik kimyəvi xassə daşıyırlar. Üçüncü qrup dien karbohidrogenləri isə etilenə xas kimyəvi xassə göstərirlər.

Allenlər. Allen və digər kumulə olunmuş dien karbohidrogenlərin quruluşuna nəzər yetirdikdə, görürük ki, π-rabitələri bir-birinə perpendikulyar müstəvilərdə yerləşir. İki cüt olan hidrogen atomları da bir-birinə perpendikulyar müstəvilərdə yerləşir. Kənar karbon atomları sp^2 vəziyyətində, ortada olan karbon atomu isə sp hibrid vəziyyətindədir. Kumulə edilmiş dien karbohidrogenlərinin ən sadə nümayəndəsi allendir. 1,2,3-tribrom propanı əvvəlcə qələvi ilə, sonra isə sink tozu ilə işlədikdə allen alınır.

$$CH_2Br-CHBr-CH_2Br + KOH \xrightarrow[-(KBr+H_2O)]{} H_2C=CBr-CH_2Br + Zn \xrightarrow[-ZnBr_2]{} H_2C=C=CH_2$$

Allen ikiqat əlaqəyə xarakter reaksiyalara daxil olur:

$$H_2C=C=CH_2 \xrightarrow{+Br_2} H_2C=CBr-CH_2Br \xrightarrow{+Br_2} BrH_2C-CBr_2-CH_2Br$$

$$H_2C=C=CH_2 \xrightarrow{+HBr} H_2C=CBr-CH_3 \xrightarrow{+HBr} H_3C-CBr_2-CH_3$$

140-150°C-də alleni qızdırdıqda dimerləşərək qapalı birləşmə əmələ gətirir.

1,3-alkadienlər. Dien karbohirogenləri içərisində çox mühüm əhəmiyyət kəsb edəni 1,3-butadien (divinil) və onun metil törəməsi olan 2-metilbutadien-1,3-dür. Başqa sözlə ona izopren də deyirlər.

1. Divinil və izopren sənaye miqyasında butan-butilen və ya izopentan-amilen qarışığının tərkibindən Cr_2O_3 katalizatorunun təsiri ilə alınır.

$$C_4H_{10} \xrightarrow[-H_2]{} C_4H_8 \xrightarrow[-H_2]{} C_4H_6 \text{ (divinil)}$$

$$C_5H_{12} \xrightarrow[-H_2]{} C_5H_{10} \xrightarrow[-H_2]{} C_5H_8 \text{ (izopren)}$$

2. Uyğun qlikollar dehidratasiyaya məruz edildikdə 1,3-alkadienlər alınır:

$$CH_3-CH(OH)-CH_2-CH_2OH \xrightarrow[-2H_2O]{} H_2C=CH-HC=CH_2$$

$$CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}(OH)-CH_2-CH_2OH \xrightarrow[-2H_2O]{} H_2C=\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}-HC=CH_2$$

3. Doymamış spirti dehidratasiyaya uğratdıqda divinilə çevrilir:

$$CH_3-CH=CH-CH_2-OH \xrightarrow{+H^+} CH_3-CH=CH-CH_2-O^+H_2 \xrightarrow[-H_2O]{}$$

$$\longrightarrow CH_3-CH=CH-{}^+CH_2 \xrightarrow[H^+]{} H_2C=CH-HC=CH_2$$

4. S.V.Lebedev üsulu ilə etil spirtindən divinil alınır. Bu məqsədlə etil spirti buxarı dehidratlaşdırıcı katalizatorun üzərindən buraxılır və nəticədə 70% çıxımla divinil alınır. Reaksiya 400-500°C-də MgO-ZnO katalizatorunun iştirakı ilə aparılır. $2C_2H_5OH \longrightarrow H_2C=CH-HC=CH_2 + 2H_2O + H_2$

5. Divinilin V.Reppenin hazırladığı üsul ilə alınması formaldehidin asetilen ilə kondensləşməsinə əsaslanır:

$$2CH_2O + HC\equiv CH \longrightarrow HOCH_2-C\equiv C-CH_2OH$$

$$HOCH_2-C\equiv C-CH_2OH \xrightarrow{+H_2,Ni} HOCH_2-CH_2-CH_2-CH_2OH$$

$$HOCH_2-CH_2-CH_2-CH_2OH \xrightarrow{H_3PO_4} \begin{array}{c} H_2C-CH_2 \\ | \quad\quad | \\ H_2C \quad CH_2 \\ \backslash\ O\ / \end{array} + H_2O$$

$$\begin{array}{c} H_2C-CH_2 \\ | \quad\quad | \\ H_2C \quad CH_2 \\ \backslash\ O\ / \end{array} \xrightarrow{NaPO_3} H_2C=CH-HC=CH_2 + H_2O$$

Fiziki xassələri. Adi şəraitdə divinil qaz halınadadır. İzopren və digər dienlər mayedir. Bunların şüasındırma əmsalları digərlərinə nisbətən yüksəkdir.

Kimyəvi xassələri. Divinil molekulunda bütün atomlar bir müstəvidə yerləşir və bütün valent bucaqları 120°C-yə bərabərdir. Müstəvidə yerləşən π-əlaqələri bütün molekulun atomlarına perpendikulyardır.

Hidrogenləşmə. Katalitik həyəcanlanmış hidrogen divinil molekuluna 1,2 və 1,4-vəziyyətində birləşir.

$$H_2C=CH-HC=CH_2 \xrightarrow{+H_2,1,2} CH_3-CH_2-CH=CH_2$$

$$H_2C=CH-HC=CH_2 \xrightarrow{+H_2,1,4} CH_3-CH=CH-CH_3$$

Halogenlərin birləşməsi. Halogenlər də qoşulmuş sistemlərə 1,2- və 1,4-vəziyyətində birləşir. 1,4-birləşmə məhsulu dien karbohidrogenin quruluşundan, halogenin təbiətindən və reaksiya şəraitindən asılıdır. Temperaturun artması 1,4-

birləşmə məhsulunun çıxımını artırır. Həmçinin xlordan yoda keçdikcə 1,4-birləşmə məhsulunun çıxımı yüksəlir.

$$H_2C{=}CH{-}HC{=}CH_2 \xrightarrow{+Cl_2,1,2} CH_2Cl{-}CHCl{-}CH{=}CH_2$$

3,4-dixlor buten-1

$$H_2C{=}CH{-}HC{=}CH_2 \xrightarrow{+Cl_2,1,4} CH_2Cl{-}CH{=}CH{-}CH_2Cl$$

1,4-dixlor buten-2

Hidrohalogenləşmə. Hidrogen halogenidlər də divinil ilə 1,2- və 1,4-vəziyyətində birləşmə məhsulu verir.

$$H_2C{=}CH{-}HC{=}CH_2 \xrightarrow{+HCl,1,2} CH_3{-}CHCl{-}CH{=}CH_2$$

$$H_2C{=}CH{-}HC{=}CH_2 \xrightarrow{+HCl,1,4} CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_2Cl$$

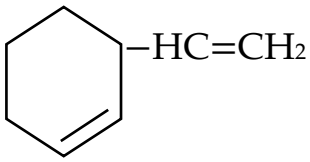
Hipohalogenləşmə. Hipohalogen turşuları və onların efirləri əsasən 1,2-vəziyyətində birləşmə məhsulunu əmələ gətirir.

$$H_2C{=}CH{-}HC{=}CH_2 + HBrO \longrightarrow CH_2Br{-}CH(OH){-}CH{=}CH_2$$

1-brom 3-buten 2-ol

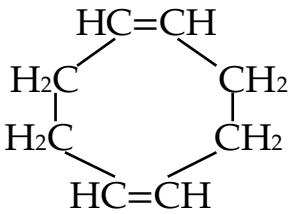
Dimerləşmə. Dien karbohidrogenləri qızdırdıqda onlar öz aralarında 1,2- və 1,4-vəziyyətində bir-biri ilə birləşir. Eyni zamanda az miqdarda 1,4-vəziyyətində tsiklobirləşmə baş verir.

$$2\ H_2C{=}CH{-}HC{=}CH_2 \longrightarrow$$



1,2-1,4—birləşmə

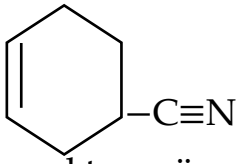
$$2\ H_2C{=}CH{-}HC{=}CH_2 \longrightarrow$$



1,4-1,4—birləşmə

Dien sintezi. 1,3-dien karbohidrogenləri aktivləşmiş ikiqat əlaqəsi olan dienofillərlə 1,4-vəziyyətində birləşərək bir ikiqat əlaqəsi olan altıüzvlü halqa əmələ gətirir.

$$H_2C{=}CH{-}HC{=}CH_2 + H_2C{=}CH{-}C{\equiv}N \longrightarrow$$



Polimerləşmə. Dien karbohidrogenlərinin ən xarakter xüsusiyyəti onların polimer əmələ gətirməsidir. Müxtəlif katalizatorların, işığın, xüsusilə ultrabənövşəyi şüaların təsiri ilə dien karbohidrogenləri iri molekullu birləşmələr

əmələ gətirir. Polimer molekulundakı monomerlərin sayı iki mindən on minlərə qədər artır və son anda polimerin molekul kütləsi bir neçə milyona çatır.

Konyuqə olunmuş dien karbohidrogenlərinin polimerləşməsindən mühüm sənaye əhəmiyyətli irimolekullu birləşmələr—kauçuklar alınır.

$$n\,H_2C{=}CH{-}HC{=}CH_2 \longrightarrow (-H_2C{-}CH{=}CH{-}CH_2-)_n$$

polibutadien

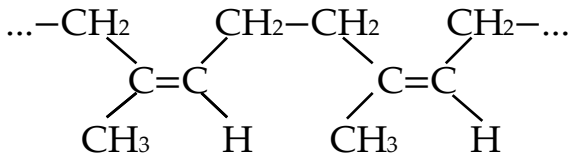
$$n\,H_2C{=}\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}{-}CH{=}CH_2 \longrightarrow (-H_2C{-}\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}{=}CH{-}CH_2-)_n$$

izopren — izopren kauçuku

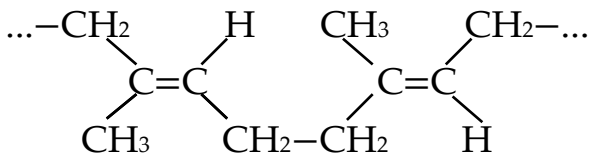
$$n\,H_2C{=}\underset{\underset{Cl}{|}}{C}{-}CH{=}CH_2 \longrightarrow (-H_2C{-}\underset{\underset{Cl}{|}}{C}{=}CH{-}CH_2-)_n$$

xlorpren (2-xlor butadien-1,3) — xlorpren kauçuku

Dien karbohidrogenlərinin nümayəndələrindən biri olan izoprenə polimer şəklində bir sıra bitkilərin şirəsində rast gəlinir. Bu bitkilərə kauçuk bitkiləri deyilir. Onlara heveya, qvayulla, kök-saqqız, tau-saqqız və adi zəncirotu daxildir. Qeyd edilən bitkilərin südəoxşayan şirəsini koaqulyasiyaya uğratdıqda amorf halında kauçuk alınır. Hazırda sənayedə təbii kauçuk almaq üçün yalnız tropik qurşaqda bitən heveya ağacları mühüm əhəmiyyət kəsb edir. Kimyəvi tərkibinə və quruluşuna görə təbii kauçuk izoprenin fəza müntəzəm *sis*-polimerindən ibarətdir. Təbii kauçukda olan izoprenin *trans*-polimeri təbiətdə quttaperç şəklində rast gəlinir. Quttaperç İndoneziyanın Malakka adasında bitən bəzi bitkilərdən alınır. Adi halda quttaperç bərk formadadır. Onu qızdırdıqda yumşalır. Ondan elektrik kabelləri üçün izolyasiya materialları istehsal olunur. Quttaperç *trans*-quruluşa malik izoprenin polimeri olub ümumi formulu $(C_5H_8)_n$ şəklindədir. Təbii kauçukun və quttaperçin polimerini aşağıdakı sxem ilə göstərmək olar:



kauçuk



quttaperç

Məlumdur ki, kauçuk plastik materialdır. Kauçukun möhkəmliyini, elastikliyini, temperatur dəyişikliyinə, həlledicilərə və kimyəvi reagentlərə qarşı davamlılığını artırmaq məqsədilə kükürd və onun törəmələri ilə qızdırılır və vulkanlaşdırılır. Bu zaman düz xətli kauçuk molekulu kükürd ilə tikilir və üçölçülü fəza quruluşunu alır və nəticədə rezinə çevrilir.

7. Alkinlərin quruluşu, sp-hibridləşmə, izomerlik və nomenklaturası, alınması və xassələri

Tərkibində üçqat rabitə ($1\sigma + 2\pi$) saxlayan karbohidrogenlərə alkinlər deyilir. Alkinlərin ümumi formulu C_nH_{2n-2} kimi ifadə edilir. Müxtəlif fiziki tədqiqat üsulları ilə müəyyən edilmişdir ki, alkenlərin ən sadə nümayəndəsi olan asetilen xətti quruluşa malikdir, C≡C əlaqəsinin uzunluğu 0,120 nm-ə C–H əlaqəsinin uzunluğu isə 0,106 nm-dir.

Asetilen molekulunda karbon atomu sp hibridləşmə halındadır. Quruluş izomerliyi alkinlərdə butindən (C_4H_6) başlayır. Alkinlər sistematik adlandırmaya görə alkanlardan fərqli olaraq, -an şəkilçisi əvəzinə -in şəkilçisi əlavə olunur.

HC≡CH asetilen, etin $CH_3–CH_2–C≡CH$ etilasetilen, butin-1

$CH_3–C≡CH$ metilasetilen, propin $CH_3–C≡C–CH_3$ dimetilasetilen, butin-2

Asetilen və metilasetilenin radikalları aşağıdakı kimi adlanır:

HC≡C– etinil $HC≡C–CH_2–$ propargil

Beynəlxalq üsulla adlandırarkən üçqat rabitənin daxil olduğu ən uzun karbon zənciri seçilir, üçqat rabitə zəncirin ucuna yaxın olan tərəfdən nömrələnir, uzun zəncirə uyğun gələn karbohidrogenin adı deyilir.

$^6CH_3–^5CH_2–^4C≡^3C–^2CH(CH_3)–^1CH_3$ $H_3C^6–^5CH_2–^4CH_2–^3CH(CH_3)–^2C≡^1CH$

2-metil heksin-3 3-metil heksin-1

Molekulda eyni zamanda ikiqat və üçqat əlaqə eyni məsafədə yerləşirsə, onda nömrələnmə ikiqat əlaqədən başlanır.

Alınma üsulları.

1. Doymuş karbohidrogenlərin visinal və heminal dihalogenli törəmələrinə qələvinin spirtdəki məhlulu ilə təsir etdikdə asetilen və onun analoqları alınır.

$$CH_2Br–CH_2Br + 2NaOH \longrightarrow HC≡CH + 2NaBr + 2H_2O$$

$$CH_3–CH_2–CCl_2–CH_3 \longrightarrow CH_3–C≡C–CH_3 + 2H_2O + 2NaCl$$

2. Asetilenin natrium və ya metalüzvi törəmələrini alkilləşdirməklə alkinləri almaq olur:

$$HC≡CH + NaNH_2 \longrightarrow HC≡CNa + NH_3$$

$$HC≡CNa + RBr \longrightarrow HC≡CR + NaBr$$

$$HC≡CH + RMgJ \xrightarrow[-RH]{} HC≡CMgJ + RJ \xrightarrow[-MgJ_2]{} HC≡CR + RMgJ \xrightarrow[-RH]{}$$

$$\longrightarrow RC≡CMgJ + RJ \xrightarrow[-MgJ_2]{} R–C≡C–R$$

3. Elektrik peçlərində 2500°C-dən yuxarı temperaturlarda koks ilə sönməmiş əhəng qızdırılır:

$$3C + CaO \longrightarrow CaC_2 + CO$$

Sonra isə əmələ gəlmiş CaC_2 su ilə parçalanır.

$$CaC_2 + 2H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 + HC≡CH$$

Bu üsul 1862-ci ildə Völer tərəfindən işlənib hazırlanmışdır və öz əhəmiyyətini bu günədək itirməmişdir.

4. Metanın və digər qazların pirolizindən (1400°C) asetilen alınır.

$$2CH_4 \longrightarrow HC{\equiv}CH + 3H_2$$

Fiziki xassələri. Alkinlərin qaynama və ərimə temperaturu alkenlərə uyğundur. Sıxlıq və şüasındırma əmsalı olefin və parafinlərə nisbətən yüksəkdir. İlk dörd nümayəndəsi qazdır.

Kimyəvi xassələri. Alkinlərin kimyəvi xassələri üçqat əlaqənin olması ilə xarakterizə olunur. Onlar alkenlərə nisbətən elektrofil reagentlərə qarşı az fəaldır, lakin nukleofil reagentlərə münasibətdə fəallıq nümayiş etdirirlər. Bu alkinlərdə karbon atomunun *sp* hibridləşmə vəziyyətində olması ilə xarakterizə olunur.

Hidrogenləşmə. Palladium katalizatorunun iştirakı ilə asetilen hidrogenləşir və doymuş karbohidrogenə çevrilir:

$$HC{\equiv}CH + H_2 \xrightarrow{Pd} H_2C{=}CH_2 + H_2 \xrightarrow{Pd} H_3C{-}CH_3$$

Məlum olmuşdur ki, oxşar quruluşda olan alken və alkinlərin hidrogenləşməsində alkenlər alkinlərə nisbətən daha sürətlə hidrogenləşir. Lakin o da məlumdur ki, etilen və asetileni birlikdə katalizatorun iştirakı ilə hidrogenləşdirdikdə asetilen katalizatorun üzərinə daha tez adsorbsiya olunduğuna görə o birinci olaraq hidrogenləşir. Alkinlər hidrogenləşdikdə şəraitdən asılı olaraq, *sis*- və *trans*- izomerlər alınır. Hidrogenləşməni qurğuşun ilə zəhərlənmiş palladiumla apardıqda *sis*-alken alınır. Lakin ammonyak və amin mühitində metal litium ilə hidrogenləşdirdikdə *trans*-alken alınır.

Halogenləşmə. Alkinlər alkenlərə nisbətən halogenləşmə reaksiyasına zəif girir. Təcrübədə trans-dihalogen alkanlar alınır:

$$HC{\equiv}CH + Br_2 \longrightarrow \underset{\textit{trans}\text{-1,2-dibrometen}}{BrHC{=}CHBr} + Br_2 \longrightarrow Br_2HC{-}CHBr_2$$

Hidrogen halogenidlərin birləşməsi. Reaksiya Markovnikov qaydası ilə gedir.

$$HC{\equiv}CH + HBr \longrightarrow H_2C{=}CHBr$$

$$H_2C{=}CHBr + HBr \longrightarrow H_3C{-}CHBr_2$$

$$CH_3{-}C{\equiv}CH + 2HCl \longrightarrow CH_3{-}CCl_2{-}CH_3$$

Alkinlərin hidrogen-halogenidlərə birləşməsi reaksiyasının mexanizmi alkenlərdə olduğu kimidir.

Suyun birləşmə reaksiyası. Asetilen və onun homoloqları asanlıqla suyu özünə birləşdirir. Reaksiya $HgSO_4$-ün iştirakı ilə (Kuçerov reaksiyası) və ya heterogen katalizatorların təsiri ilə gedir. Asetilendən sirkə aldehidi, homoloqlarından isə ketonlar alınır.

$$HC{\equiv}CH + H_2O \xrightarrow{HgSO_4} CH_3CHO$$

$$CH_3{-}C{\equiv}CH + H_2O \xrightarrow{HgSO_4} CH_3{-}CO{-}CH_3$$

Sənayedə Kuçerov reaksiyasından istifadə edərək sirkə aldehidi alınır.

Spirtlərin birləşməsi. Alkoqolyatların iştirakı ilə spirtlər asetilenə birləşir:

$$HC{\equiv}CH + ROH \xrightarrow{RONa} \underset{\text{vinil efiri}}{H_2C{=}CH{-}OR} + ROH \xrightarrow{RONa} \underset{\text{asetal}}{CH_3{-}CH(OR)_2}$$

Sian turşusunun birləşməsi. Asetilen mis duzlarının iştirakı ilə özünə sian turşusunu birləşdirir və akrilonitrilə çevrilir:

$$HC{\equiv}CH + HCN \xrightarrow{[\,Cu_2(CN)_2\,]} H_2C{=}CH{-}CN$$

Oksidləşmə. Qüvvətli oksidləşdiricilərin təsiri ilə alkinlərdə üçqat rabitə olan yerdən oksidləşmə baş verir və müvafiq turşular alınır.

$$CH_3{-}CH_2{-}C{\equiv}C{-}CH_2{-}CH_3 \xrightarrow{KMnO_4,OH^-,25°C} 2CH_3CH_2COOH$$

Metallaşdırma reaksiyası. Asetilendə hidrogen atomu metal ilə əvəz olunur. Bu halda asetilen özünü turşu kimi aparır:

$$HC{\equiv}CH + NaNH_2 \longrightarrow HC{\equiv}CNa + NH_3$$

$$HC{\equiv}CH + 2[Ag(NH_3)_2]OH \longrightarrow AgC{\equiv}CAg + 2H_2O + 4NH_3$$

Asetilenidlər (Cu, Ag) olduqca partlayıcı xassəyə qabildir. Quru halda və ya onlara təsir etdikdə parçalanırlar.

Asetilen sırası karbohidrogenlərin aldehid və ketonları birləşdirməsi. Sənayedə asetilen mis-asetilenidin və bismut birləşmələrinin iştirakı ilə formaldehidin sulu məhlulu ilə reaksiayaya girir və asetilen sırası spirtləri əmələ gətirir.

$$HC{\equiv}CH + O{=}CH_2 \longrightarrow HC{\equiv}C{-}CH_2OH$$

$$HC{\equiv}C{-}CH_2OH + O{=}CH_2 \longrightarrow HOCH_2{-}C{\equiv}C{-}CH_2OH$$

Polimerləşmə. Alkin karbohidrogenləri bir neçə istiqamətdə polimerləşir.

1. Aktivləşmiş kömürün iştirakı ilə qızdırdıqda (N.Zelinski) və ya $Ni(CO)_2[(C_6H_5)_3P]_2$ iştirakı ilə asetilen benzola çevrilir.

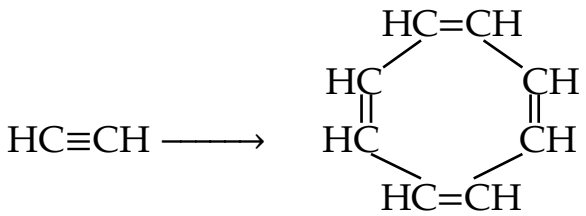
$$3\ HC{\equiv}CH \longrightarrow C_6H_6$$

2. Mis kompleks duzunun iştirakı ilə asetilen molekulları vinilasetilen və divinilasetilen xətti birləşmələrini əmələ gətirir:

$$HC{\equiv}CH \xrightarrow{HC{\equiv}CH,Cu_2Cl_2} \underset{\text{vinilasetilen}}{HC{\equiv}C{-}CH{=}CH_2} \xrightarrow{HC{\equiv}CH,Cu_2Cl_2}$$

$$\longrightarrow \underset{\text{divinilasetilen}}{CH_2{=}CH{-}C{\equiv}C{-}CH{=}CH_2}$$

3. Nikel kompleksi iştirakında asetilen tetramerləşərək tsiklooktatetraeni əmələ gətirir:



İzomerləşmə. Alkin molekulunda üçqat rabitə yerini dəyişir və ya dien karbohidrogeninə çevrilir. Qələvinin spirtdəki məhlulu ilə təsir etdikdə, üçqat əlaqə molekulun sonuna keçir.

$$CH_3-C\equiv C-CH_3 \longleftrightarrow CH_3-CH_2-C\equiv CH$$

Bəzi katalizatorların (Na metalı) iştirakı ilə alkinlər dienlərə çevrilir. Hər iki halda əlavə məhsul olaraq allenlər alınır.

Tətbiqi. Asetilen öz homoloqları arasında müstəsna əhəmiyyət kəsb edən birləşmədir. Elə bir birləşmə yoxdur ki, sənayedə tətbiqinə görə asetilen ilə rəqabətə girsin. Dünyada istehsal olunan asetilen milyonlarla tona çatır. İstehsal olunan asetilenin yarısından çoxu metalların qaynağında və metalların kəsilməsində istifadə edilir. Çünki asetilenin oksigendə yanmasından 2800°C-ə qədər temperatur alınır. Bu istilikdə polad asanlıqla əriyir.

Asetilen nefti olmayan ölkələrdə daha geniş istifadə edilir. Ondan üzvi sintezin ilkin məhsulları olan asetaldehid, etil spirti, sirkə turşusu, etilenin halogenli törəmələri, monoxlor-, dixlor- və trixlorsirkə turşuları alınır. Həmçinin asetilen xlorpren kauçuku və plastmasların alınmasında xammal rolunu oynayır.

8. Karbohidrogenlərin halogenli törəmələrinin alınması, xassələri və tətbiqi

Karbohidrogen molekulunda bir və ya bir neçə hidrogenin halogenlə əvəzedilmiş məhsuluna karbohidrogenlərin halogenəvəzli törəmələri deyilir. Doymuş karbohidrogen əvəzinə doymamış karbohidrogen olduğu halda doymamış karbohidrogenin halogenli törəməsi əmələ gəlir.

Monohalogenli karbohidrogenlərin ümumi formulu $C_nH_{2n+1}Hal$-dir.

Halogenlərin birləşdiyi karbonun yerindən asılı olaraq, birli, ikili və üçlü halogenli törəmələr olur: RCH_2Hal, R_2CHHal, R_3CHal.

Halogenəvəzli karbohidrogenlərin izomerlərinin sayı doymuş karbohidrogenlərdən çox olur. Məsələn, propan iki halogenli izomer, butan isə dörd izomer əmələ gətirir. Halogenəvəzli karbohidrogenlər aşağıdakı kimi adlandırılır:

$CH_3CH_2CH_2Cl$ 1-xlor propan

$CH_3CHClCH_3$ 2-xlor propan

$CH_3CH_2CH_2CH_2Cl$ 1-xlor butan

$CH_3CH_2CHClCH_3$ 2-xlor butan

$CH_3CH(CH_3)CH_2Cl$ 1-xlor 2-metil propan

$CH_3CCl(CH_3)CH_3$ 2-xlor 2-metil propan

Monohalogenli törəmələrin alınması.

1. Doymuş karbohidrogenlərin halogenləşməsi (xlorlaşması) zamanı hidrogen atomları halogen ilə əvəz edilir.

2. Alkenlərə hidrogen halogenidlərin birləşmə reaksiyası adətən aşağı temperaturda gedir. Bu üsulun köməyi ilə monohalogenəvəzli karbohidrogenləri sintez etmək olur.

3. Spirt molekulundakı hidroksil qrupuna müxtəlif halogenləşdirici agentlərin təsiri ilə karbohidrogenlərin halogenli törəmələri alınır.

a) hidrogen halogenidlərin təsiri:

$ROH + HCl \longrightarrow RCl + H_2O$

$ROH + KBr + H_2SO_4 \longrightarrow RBr + KHSO_4 + H_2O$

b) Fosfor halogenidlərin təsiri:

$ROH + PCl_5 \longrightarrow RCl + HCl + POCl_3$

$3ROH + PCl_3 \longrightarrow 3RCl + P(OH)_3$

c) tionilxloridin təsiri:

$ROH + SOCl_2 \longrightarrow RSO_2Cl + HCl$

$RSO_2Cl \longrightarrow RCl + SO_2$

Tionilxloridin təsiri ilə karbohidrogenlərin xlorlu törəmələrinin alınması ən münasib üsul hesab edilir. Çünki bu halda alınan əlavə məhsulların hamısı suda həll olur.

Üçlü spirtlərdə halogen asanlıqla hidroksil qrupunu əvəz edir. Birli spirtlərdə hidroksil qrupunu halogenlə əvəz etmək üçün mütləq katalizatordan (H_2SO_4, $ZnCl_2$ və s.) istifadə etmək lazımdır.

4. Alkilflüoridləri almaq üçün müxtəlif alkilhalogenidlərə Hg, Ag, Co, Sb və digər metalların flüoridləri ilə təsir edilir.

$2C_2H_5Br + HgF_2 \longrightarrow 2C_2H_5F + HgBr_2$

$C_2H_6 + 12CoF_3 \longrightarrow C_2F_6 + 6HF + 12CoF_2$

Monohalogenli törəmələrin xassələri.

Alkilhalogenidlərin fiziki halogen atomunun təbiətindən, tərkibi və karbohidrogenin quruluşundan asılıdır. Metil-, etil-, propil- və butilflüoridlər, eləcə də metil-, etilxloridlər və metilbromid qazdır. Yerdə qalanlar mayedir. Ali nümayəndələri bərkdir. Aşağı molekul kütləli alkilhalogenidlər şirintəhər, narkotik iyə malikdir. Suda həll olmurlar. Onlar həlledici kimi istifadə edilir və digər üzvi həlledicilərdə həll olurlar. Alkilhalogenidlər reaksiyaya qabil üzvi birləşmələrdir. Onların köməyi ilə üzvi molekula alkil radikalı daxil etmək mümkün olduğu üçün, onlardan alkilləşdirici agent kimi istifadə edilir. Onlar üçün ən xarakterik olan nukleofil əvəzetmə (S_N) və ayrılma reaksiyalarıdır.

Alkilhalogenidlərə spirt və aseton mühitində digər hidrogen halogenidlərin duzları ilə təsir etdikdə halogenəvəzli törəmədə halogeni digər halogen ilə əvəz etmək olur. Əgər xloru brom və yod ilə əvəz etsək, onda qələvi metalların duzlarından istifadə etmək lazımdır.

Atom kütləsi böyük olan halogeni, atom kütləsi kiçik olan halogen ilə əvəz etmək üçün gümüş duzlarından istifadə edilir. Çünki gümüş yodid müvafiq bromid və xloridə nisbətən az həll olur.

$RCl + NaJ \longrightarrow RJ + NaCl$

$RJ + AgCl \longrightarrow AgJ + RCl$

Spirtlərin alınmasında alkilhalogenidlərin hidrolizinin mühüm əhəmiyyəti vardır. Qələvinin və ya qələvi metalların karbonatlarının iştirakı ilə hidroliz olunur.

$RCl + H_2O \longrightarrow ROH + HCl$

Alkilhalogenidlərə natrium-etilat ilə təsir etdikdə efirlər alınır.

$C_2H_5Br + NaOC_2H_5 \longrightarrow C_2H_5OC_2H_5 + NaBr$

Reaksiya zamanı doymamış karbohidrogenlər də müşahidə edilir.

Ammonyak və aminlər ilə alkilhalogenidlərin qarşılıqlı təsirindən müvafiq birli, ikili və üçlü aminlər və həmçinin ammonium duzları alınır.

$CH_3J + NH_3 \longrightarrow [CH_3NH_3]^+J^- \xrightarrow{+NH_3} NH_4J + CH_3NH_2$

Üzvi turşuların duzları ilə alkilhalogenidlərin qarşılıqlı təsirindən mürəkkəb efirlər alınır.

$C_2H_5J + CH_3COOAg \longrightarrow CH_3COOC_2H_5 + AgJ$

Gümüş-nitrit ilə alkilhalogenidləri birgə qızdırdıqda nitrobirləşmələr və nitrit turşusunun efirini almaq olur.

$AgNO_2 + C_2H_5J \longrightarrow C_2H_5NO_2 + AgJ$

$AgNO_2 + C_2H_5J \longrightarrow C_2H_5ONO + AgJ$

Di- və polihalogenli doymuş karbohidrogenlərin nomenklaturası, izomerliyi, alınması və xassələri.

Halogenlərin hər ikisi bir karbon atomunda olan halogenəvəzli karbohidrogenlərə heminal, qonşu karbon atomlarında yerləşənlərə isə visinal halogenəvəzli dihalogenli birləşmələr deyilir. Məsələn,

$CH_3{-}CHCl_2$ 1,1 – dixloretan (heminal)

$CH_2Cl{-}CH_2Cl$ 1,2 – dixloretan (visinal)

Polihalogenli karbohidrogenlər karbohidrogenlərdən və tərkibində oksigen saxlayan birləşmələrdən alınır.

1. Di- və polixlorlu karbohidrogenlər doymuş karbohidrogenlərin xlorlaşmasının məhsuludur.

2. Heminal dihalogenəvəzli törəmələri aldehid və ketonlara fosfor 5-xloridin təsiri ilə almaq olur.

$CH_3CHO + PCl_5 \longrightarrow CH_3CHCl_2 + POCl_3$

3. Visinal dihalogenli karbohidrogenləri alkenlərə halogenləri birləşdirməklə almaq olur.

$CH_3{-}CH{=}CH_2 + Br_2 \longrightarrow CH_3{-}CHBr{-}CH_2Br$

Halogen atomları ən müxtəlif karbon atomlarında yerləşən karbohidrogenləri almaq üçün qlikollara və eləcə də çoxatomlu spirtlərə halogenləşdirici agentlərlə təsir edilir.

$3CH_2OH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2OH + 2PBr_3 \longrightarrow 3CH_2Br(CH_2)_2CH_2Br + 2P(OH)_3$

Di- və polihalogenli törəmələr ağır maye və ya krsital quruluşlu birləşmələrdir. Onlar müxtəlif nukleofil reagentlərin (su, ammonyak və s.) qarşılıqlı təsirindən bəzi funksional birləşmələri əmələ gətirir.

$CH_2Cl{-}CH_2Cl + HOH \longrightarrow HOCH_2{-}CH_2OH + 2HCl$

$CH_3{-}CHCl_2 + H_2O \longrightarrow CH_3CHO + 2HCl$

$CH_3{-}CCl_2{-}CH_3 + H_2O \longrightarrow CH_3{-}CO{-}CH_3 + 2HCl$

Doymamış karbohidrogenlərin halogenli törəmələri, nomenklaturası, izomerliyi, alınması və xassələri.

$CH_2=CHCl$ 1-xloreten, vinilxlorid

$CH_2=CH-CH_2Cl$ 3-xlor 1-propen, allil xlorid

Doymuş halogenli törəmələr öz quruluşlarına görə üç qrupa bölünür:

1. Halogen birbaşa ikiqat əlaqəyə (I) birləşir;
2. İkiqat əlaqəyə nəzərən halogen α-vəziyyətində (II) birləşir;
3. Halogen ikiqat əlaqədən uzaqda (III) yerləşir:

$CH_2=CCl-CH_3$ $CH_2=CH-CH_2Cl$ $CH_2=CH-CH_2-CH_2Cl$

I II III

I qrup halogenli törəmələrdə halogen və ikiqat əlaqə az reaksiyaya qabildir. Halogeni heç də asanlıqla əvəz etmək olmur. İkiqat əlaqə də birləşmə reaksiyalarına çətin daxil olur. Bu onunla izah olunur ki, ikiqat əlaqə ilə xlor atomunun sərbəst elektronları qoşulur və bir-biri ilə qarşılıqlı təsirdə olurlar. Nəticədə qoşulmuş halogen ilə karbon arasında əlaqə kiçilir.

I halda hidrogen halogenidlərin vinilhalogenidlərə birləşməsi Markovnikov qaydası üzrə gedir.

$CH_2=CHX + HX \longrightarrow CH_3-CHX_2$

II qrup halogenli törəmələrin tərkibindəki halogen asanlıqla əvəz olunur.

Alliləvəzli halogenidlərdə xlor atomu elektron sıxlığını öz tərəfinə çəkməsinə baxmayaraq, elektrofil reagentlərin birləşməsi Markovnikov qaydası üzrə gedir. Yalnız molekulda çoxlu sayda halogen yığıldıqda birləşmə reaksiyası Markovnikov qaydasının əksinə gedir. Məsələn, 3,3,3-triflüor propen-1-ə hidrogen-xlorid Markovnikov qaydasının əksinə birləşir.

$F_3CCH=CH_2 + HCl \longrightarrow F_3C-CH_2-CH_2Cl$

III qrup halogenli törəmələri öz xassələrinə görə doymuş halogenəvəzli karbohidrogen törəmələrinin və olefinlərin xassələrini özündə cəmləşdirmişdir.

Vinilxlorid asetilenə hidrogen xloridi birləşdirməklə və ya dixloretandan hidrogen xloridin qoparılması ilə alınır.

$HC\equiv CH + HCl \longrightarrow CH_2=CHCl$

$ClCH_2-CH_2Cl \longrightarrow CH_2=CHCl + HCl$

Propileni yüksək temperaturda (450-550°C) xlorlaşdırdıqda allilxlorid alınır.

$CH_3-CH=CH_2 + Cl_2 \longrightarrow CH_2=CH-CH_2Cl + HCl$

9. Hidroksilli törəmələrin təsnifatı. Doymuş biratomlu spirtlərin alınması, xassələri və tətbiqi

Tərkibində bir və ya bir neçə hidrogen atomu hidroksil (-OH) qrupları ilə əvəz olunmuş karbohidrogenlərin törəmələrinə spirtlər deyilir. Karbohidrogen molekulunda hidrogen atomunun əvəz olunduğu digər atomlar və ya atomlar qrupu (karbon və hidrogendən başqa) funksional qrup adlanır. Spirtlərdə funksional qrup hidroksil (-OH) qrupudur.

Molekullarında doymuş karbohidrogen radikalı ilə birləşmiş bir və ya bir neçə hidroksil qrupu olan üzvi maddələrə doymuş spirtlər deyilir.

Tərkibindəki hidroksil qrupunun sayından asılı olaraq spirtlər biratomlu ($C_nH_{2n+1}OH$ və ya $C_nH_{2n+2}O$), ikiatomlu ($C_nH_{2n}(OH)_2$ və ya $C_nH_{2n+2}O_2$), üçatomlu ($C_nH_{2n-1}(OH)_3$ və ya $C_nH_{2n+2}O_3$) və çoxatomlu olur.

Doymuş biratomlu spirtlər. $C_nH_{2n+1}OH$ ümumi formuluna malikdir. Hidroksil qrupunun birləşdiyi karbon atomunun mövqeyindən asılı olaraq doymuş biratomlu spirtlər birli, ikili və üçlü spirtlərə bölünür. Hidroksil qrupu birli karbon atomuna birləşirsə birli, ikiliyə birləşirsə ikili, üçlüyə birləşirsə üçlü spirt adlanır.

Birli spirtlər: $R-CH_2-OH$

CH_3-OH metil spirti, metanol CH_3-CH_2-OH etil spirti, etanol

$CH_3-CH_2-CH_2-OH$ propil spirti, propanol-1

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH$ n-butanol spirti, butanol-1

$CH_3-CH(CH_3)-CH_2-OH$ 2-metil propanol-1, izobutil spirti

İkili spirtlər:

$CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_3$ $CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_2-CH_3$

propanol-2, izopropil spirti butanol-2, ikili butil spirti

Üçlü spirtlər:

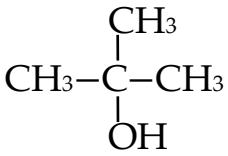
$CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{OH}{|}}{C}}-CH_3$ 2-metil propanol-2

$CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{OH}{|}}{C}}-CH_2-CH_3$ 2-metil butanol-2

Adlandırılması (nomenklaturası). Spirtlər üç cür adlandırılır.

1. Trivial (tarixi) adlandırma: Bəzi spirtlərin tarixi adları var. Məsələn, metil spirtini əvvəllər oduncağın pirolizindən ayırdıqları üçün onu oduncaq spirti, etil

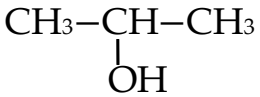
spirti şərab istehsalı ilə əlaqədar olduğu üçün isə onu çaxır spirti adlandırmışlar. Biratomlu spirtləri trivial (tarixi) üsulla adlandırarkən alkil radikalının adından sonra spirt sözü deyilir.



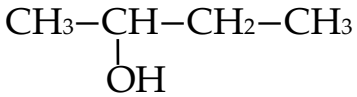
üçlü butil spirti

CH_3-CH_2-OH

etil spirti



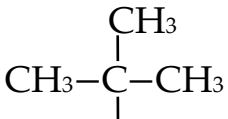
izopropil spirti



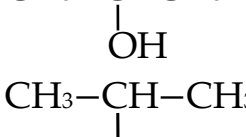
ikili butil spirti

2. Səmərəli (rasional) nomenklatura. Bu nomenklaturada metil spirti karbinol adlanır. Digər biratomlu spirtlərə metil spirtinin (karbinolun) törəməsi kimi baxılır. Əvvəlcə radikalların adı (kiçikdən böyüyə) deyilir, sonra isə "karbinol" sözü əlavə edilir.

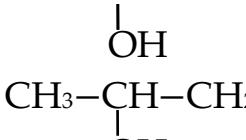
CH_3-OH karbinol CH_3-CH_2-OH metilkarbinol



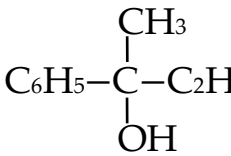
trimetilkarbinol



dimetil karbinol

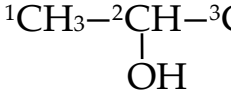


metil etil karbinol

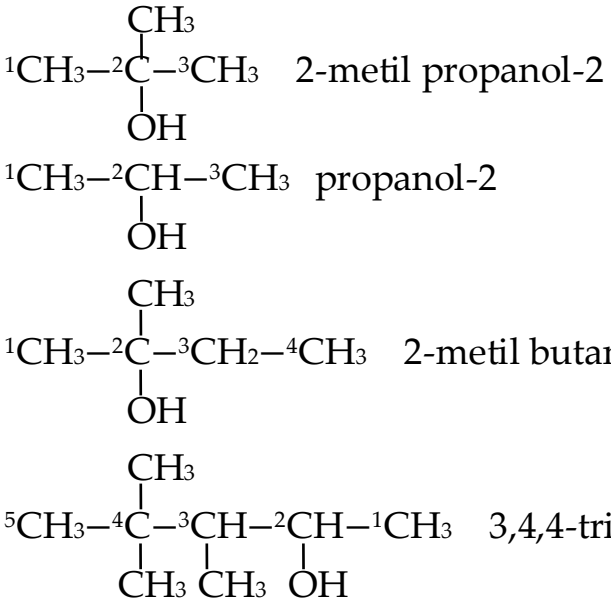


metil etil fenil karbinol

3. Beynəlxalq (sistematik) nomenklatura. Bu üsulla biratomlu spirtləri adlandırarkən -OH qrupunun birləşdiyi karbon atomu da daxil olan ən uzun karbon zənciri seçilir və onun nömrələnməsi hidroksil qrupunun yaxın olduğu tərəfdən aparılır. Radikalların yerinin göstərilməsi və oxunuşu karbohidrogenlərdə olduğu kimi kiçik radikaldan böyük radikala doğru davam etdirilir. Sonda isə uzun zəncirə uyğun gələn alkanın adının sonuna "ol" şəkilçisi əlavə edilir və OH qrupunun birləşdiyi karbon atomunun nömrəsi göstərilir. Məsələn,



butanol-2



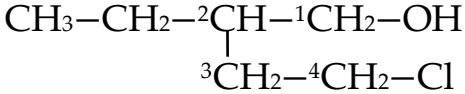
2-metil propanol-2

propanol-2

2-metil butanol-2

3,4,4-trimetil pentanol-2

Əgər spirt molekulunda halogen atomu olarsa, onda uzun zəncirdə həm — OH qrupunun, həm də halogen atomunun birləşdiyi karbon atomları olmalıdır və ilk növbədə halogenin birləşdiyi karbon atomunun nömrəsi və halogenin adı deyilir.



4-xlor 2-etil butanol-1

Alınması. Sənayedə bəzi doymuş biratomlu spirtləri monohalogenalkanlara (alkilhalogenidlərə) NaOH, KOH və ya $Ca(OH)_2$-nin (yəni qələvilərin) suda məhlulları il təsir etməklə alırlar. Bu üsulda halogen atomu OH qrupu ilə əvəz olunur.

$$C_nH_{2n+1}X + NaOH_{(su)} \longrightarrow C_nH_{2n+1}OH + NaX$$

X⟹ Cl, Br, J ola bilər.

$$C_5H_{11}Cl + NaOH_{(su)} \longrightarrow C_5H_{11}OH + NaCl$$

amil spirti
pentil spirti
pentanol-1

Metanolu sənayedə sintez qazdan alırlar.

$$CO + 2H_2 \xrightarrow{t,p,kat} CH_3OH$$

Etanolu sənayedə aşağıdakı üsullarla alırlar:

$$H_2C{=}CH_2 + H_2O \xrightarrow{280-300°C,p,H_3PO_4} C_2H_5OH$$

Alkenlərin katalizator iştirakı ilə hidratasiyası zamanı həmişə biratomlu doymuş spirt əmələ gəlir. Yalnız etilenin hidratasiyası zamanı birli, ikiqat rabitəsi uzun zəncirin kənarında və ortasında olan normal quruluşlu alkenlərin hidratasiyası zamanı həmişə ikili, ikiqat rabitəsi zəncirin kənarında olan və ikinci karbon atomunda radikalı olan alkenlərin, eləcə də ikiqat rabitəsi zəncirin

ortasında olan və ikiqat rabitəli karbon atomunda radikalı olan alkenlərin hidratasiyası zamanı üçlü spirt alınır.

$$H_2C{=}CH{-}CH_3 + H_2O \xrightarrow{t,kat} CH_3{-}\underset{\underset{OH}{|}}{CH}{-}CH_3$$

$$\underset{\text{buten-1}}{H_2C{=}CH{-}CH_2{-}CH_3} + H_2O \xrightarrow{t,kat} CH_3{-}\underset{\underset{OH}{|}}{CH}{-}CH_2{-}CH_3$$

$$\underset{\text{buten-2}}{H_3C{-}CH{=}CH{-}CH_3} + H_2O \xrightarrow{t,kat} CH_3{-}\underset{\underset{OH}{|}}{CH}{-}CH_2{-}CH_3$$

$$\underset{\text{2-metil buten-1}}{H_2C{=}\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}{-}CH_2{-}CH_3} + H_2O \xrightarrow{t,kat} CH_3{-}\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{OH}{|}}{C}}{-}CH_2{-}CH_3$$

$$\underset{\text{2-metil buten-2}}{H_3C{-}\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}{=}CH{-}CH_3} + H_2O \xrightarrow{t,kat} CH_3{-}\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{OH}{|}}{C}}{-}CH_2{-}CH_3$$

Etil spirtini sənayedə qlükozanın qıcqırmasından alırlar.

$$\underset{\text{nişasta}}{[C_6H_{10}O_5]_n} + nH_2O \xrightarrow{hidroliz} \underset{\text{qlükoza}}{nC_6H_{12}O_6} \xrightarrow{qıcqırma} 2nC_2H_5OH + 2nCO_2$$

Sadə şəkildə: $C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{qıcqırma} 2C_2H_5OH + 2CO_2$

Etanolun (etil spirtinin) oduncaqdan (sellülozadan) alınması daha ucuz başa gəlir. Bu üsulla alınan spirt hidroliz spirti adlanır. Sənayedə metil spirti oduncaqdan alındığı üçün ona oduncaq spirti də deyilir.

Sənayedə bir çox spirtlər aldehidlərin və ketonların hidrogenləşməsindən alınır. Aldehidlərin hidrogenləşməsi reaksiyalarında (birləşmə reaksiyası) həmişə birli spirt, ketonların hidrogenləşməsi reaksiyalarında (birləşmə reaksiyası) həmişə ikili spirt əmələ gəlir.

$$R{-}CHO + H_2 \xrightarrow{t,kat} R{-}CH_2{-}OH$$

$$R{-}CO{-}R + H_2 \xrightarrow{t,kat} R{-}\underset{\underset{OH}{|}}{CH}{-}R$$

Laboratoriyada karbon turşularının mürəkkəb efirlərinin reduksiyası və ya katalitik hidrogenləşməsi ilə spirtləri almaq olur. Bu reaksiyalarda həmişə iki spirt alınır. $RCOOR' \xrightarrow{+2H_2(Na,C_2H_5OH)} R{-}CH_2{-}OH + R'{-}OH$ (reduksiya)

$RCOOR' \xrightarrow{+4H(CuO/Cr_2O_3)} R{-}CH_2{-}OH + R'{-}OH$ (katalitik hidrogenləşmə)

Mürəkkəb efirlər turş mühitdə hidrolizi (dönər reaksiyası) və ya qələvi mühitdə hidrolizi (dönməyən reaksiya).

$$RCOOR' + H_2O \xleftrightarrow{H^+,\ hidroliz} R{-}COOH + R'{-}OH$$

Mürəkkəb efirlərin qələvi ilə hidrolizi zamanı həmişə turşunun duzu əmələ gəlir. $RCOOR' + NaOH \longrightarrow RCOONa + R'{-}OH$

Fiziki xassələri. Molekulunda 12-yə qədər karbonu olan biratomlu doymuş birli spirtlər (C_1-C_{11}karbon atomu olanlar) adi şəraitdə mayedir. Tərkibində 12 və 12-dən çox karbon atomu olan ali spirtlər ($C_{12}H_{25}OH$-dan başlayaraq) isə suda həll olmayan bərk maddələrdir. Doymuş biratomlu birli spirtlərin molyar kütlələri artdıqca onların qaynama temperaturu artır. Spirtlərin qaynama temperaturu eyni molyar kütləli karbohidrogenlərinkindən (məsələn, alkanlarınkından) böyükdür.

Metil və etil spirtləri su və bir-biri ilə istənilən nisbətdə qarışır. Spirtlərin qaynama temperaturunun yüksək olması, O-H rabitəsinin yüksək polyarlığı, spirt molekullarının həm öz aralarında, həm də su molekulları ilə hidrogen rabitəsi əmələ gətirməsi ilə izah olunur.

$$\overset{R}{\overset{|}{O}}{-}H \ldots \overset{R}{\overset{|}{O}}{-}H \ldots \overset{R}{\overset{|}{O}}{-}H \qquad \text{(spirt-spirt arasında)}$$

$$\overset{R}{\overset{|}{O}}{-}H \ldots \overset{H}{\overset{|}{O}}{-}H \ldots \overset{R}{\overset{|}{O}}{-}H \ldots \overset{H}{\overset{|}{O}}{-}H \qquad \text{(spirt-su arasında)}$$

$$\overset{H}{\overset{|}{O}}{-}H \ldots \overset{H}{\overset{|}{O}}{-}H \ldots \overset{H}{\overset{|}{O}}{-}H \ldots \overset{H}{\overset{|}{O}}{-}H \qquad \text{(su-su arasında)}$$

Hidrogen rabitələrinin əmələ gəlməsi nəticəsində molekulların assosiasiyası (birləşməsi) spirtlərin müvafiq karbohidrogenlərə nisbətən xeyli yüksək temperaturda qaynamasının səbəbidir. Spirtlərin homoloji sırasında molekul kütləsi artdıqca onların suda həll olması azalır. Bütün spirtlər sudan yüngüldür. $C_{11}H_{23}OH$-dan başlayaraq ali spirtlər suda praktiki olaraq həll olmur. Metanol, etanol və propanol-1 xüsusi alkoqol iyinə, sonrakı homoloqlar kəskin iyə, bəziləri isə xoşagəlməyən iyə malikdirlər. Ali spirtlərin iyi yoxdur. Metanol (metil spirti) CH_3OH çox zəhərlidir. Hətta onun kiçik dozası insanı kor edə bilər və ya öldürücü ola bilər. Spirtlərin suda məhlulu elektrik cərəyanını keçirmir.

Kimyəvi xassələri. Spirtlərin kimyəvi xassələri C–O və O–H rabitələrinin polyar xarakteri ilə izah edilir. Ona görə də spirtlərin kimyəvi reaksiyaları bu rabitələrdən birinin qırılması ilə baş verir. Hər iki rabitə polyar olduğundan, onların qırılması ion mexanizmi ilə baş verir. Spirt molekulunda R – O – H rabitələri iki cür qırıla bildiyindən, spirt özünü bir halda turşu kimi, digər halda isə əsas kimi aparır.

$$R{-}O{-}H \longleftrightarrow RO^- + H^+ \qquad\qquad R{-}O{-}H \longleftrightarrow R^+ + OH^-$$

Turşu kimi Əsas kimi

Lakin spirtlərin turşu və əsasi xassələri o qədər zəifdir ki, onlar indikatorların rəngini dəyişmir. Su, metil və etil spirtindən güclü turşu xassəsinə malikdir. Yəni, turşu xassəsinin azalması ardıcıllığı aşağıdakı kimidir:

$$H_2O > CH_3OH > C_2H_5OH > C_3H_7OH \text{ (propanol-1)} \xrightarrow[\text{turşuluq azalır}]{}$$

Ona görə də alkoholyatlar suda parçalanaraq hidrolizə uğrayır. Birli spirtlərdə turşuluğun azalması alkil radikalının təsiri ilə O-H rabitəsinin polyarlağının azalması ilə əlaqədardır. Bunun nəticəsində OH qrupundan hidrogenin proton şəklində ayrılması çətinləşir.

$$\begin{array}{ccccccccc} & & H & & H & & & & \\ & & \downarrow & & \downarrow & & & & \\ H & \rightarrow & C & \rightarrow & C & \rightarrow & O & \leftarrow & H \\ & & \uparrow & & \uparrow & & & & \\ & & H & & H & & & & \end{array}$$

Spirtin karbohidrogen radikalında elektron sıxlığını özünə cəzb edə bilən əvəzedici olduqda (məsələn, halogen atomu) O-H rabitəsinin elektron sıxlığı radikala doğru yerini dəyişir və spirtin turşuluğu artır. $Cl \leftarrow CH_2 \leftarrow CH_2 \leftarrow OH$

Spirtlərin əvəzetmə reaksiyaları. Spirtlər qələvi və qələvi-torpaq metalları ilə əvəzetmə reaaksiyasına girdikdə H_2 ayrılır. $2CH_3OH + 2Na \longrightarrow 2CH_3ONa + H_2$

Natriumun əvəzinə, Li, K, Ca da ola bilər.

Alkoholyatlar bərk, davamsız maddələr olub, zəif turşuların duzları kimi hidrolizə uğrayır və qələvi əmələ gətirir.

$$C_2H_5ONa + H_2O \longleftrightarrow C_2H_5OH + NaOH$$

Bu reaksiyalarda tarazlıq kəskin surətdə sağa yönəlmiş olur. Bu reaksiyadan görünür ki, qələvilər biratomlu spirtlərlə dönər qarşılıqlı təsirdə olur.

$$C_2H_5OH + NaOH \longleftrightarrow C_2H_5ONa + H_2O$$

Alkoholyatlar bu reaksiyalarda bütünlükdə hidrolizə uğradığından tarazlıq əsasən sola yönəlmişdir. Lakin temperaturun yüksəldilməsi və suyun reaksiya mühitindən çıxarılması tarazlığı alkoholyatların alınması istiqamətinə yönəldir. Natrium-etilat (C_2H_5ONa) sənayedə bu reaksiya üzrə alınır. Alkoholyatları adlandırarkən spirtdəki radikalın adına "at" şəkilçisi əlavə edilir.

Spirtlərin oksigensiz qeyri-üzvi turşularla qarşılıqlı təsiri zamanı spirtdəki OH qrupu turşu qalığı ilə əvəz olunur, alkilhalogenidlər əmələ gətirir. Bu reaksiyalar qatı H_2SO_4 iştirakı ilə aparıldıqda bir istiqamətdə gedir.

$$ROH + HX \xrightarrow{H_2SO_4\,(qatı)} RX + H_2O$$

$$X \Longrightarrow (Cl, Br, J)$$

$$C_2H_5OH + HCl \xrightarrow{H_2SO_4\,(qatı)} C_2H_5Cl + H_2O$$

Spirtlərin oksigenli qeyri-üzvi turşularla qarşılıqlı təsiri tamamilə fərqlidir. Doymuş biratomlu spirtlərin qatı nitrat turşusu ilə qarşılıqlı təsiri zamanı həmişə mürəkkəb efir əmələ gəlir. Bu reaksiyalar qatı H_2SO_4 iştirakı ilə aparılır.

$$C_2H_5OH + HNO_3 \xrightarrow{H_2SO_4\,(qatı)} C_2H_5ONO_2 + H_2O$$

Doymuş biratomlu spirtin qatı H_2SO_4 ilə qarşılıqlı təsiri temperaturdan asılı olaraq müxtəlif cür gedir.

Temperatur 140°C-dən kiçik olduqda sadə efir, temperatur 140°C-dən böyük olduqda isə alken əmələ gəlir. Biratomlu spirtlərdən sadə efirlərin alınması iki mərhələdə gedir. Birinci mərhələdə mürəkkəb efir, ikinci mərhələdə isə sadə efir əmələ gəlir.

$$C_nH_{2n+1}OH + H_2SO_4 \xrightarrow{t<140°C} \underset{\text{mürəkkəb efir}}{C_nH_{2n+1}OSO_2OH} + H_2O$$

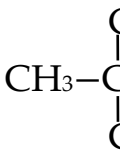
$$C_nH_{2n+1}OSO_2OH + C_nH_{2n+1}OH \xrightarrow{t<140°C} \underset{\text{sadə efir}}{C_nH_{2n+1}-O-C_nH_{2n+1}} + H_2SO_4$$

Ümumi şəkildə, $2R-OH \xrightarrow{H_2SO_4\,(qatı),\,t<140°C} R-O-R + H_2O$

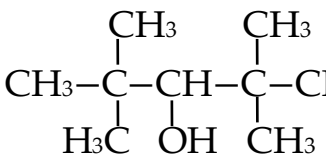
Biratomlu spirtlərin H_2SO_4 (qatı) iştirakı ilə t>140°C-də dehidratasiyası isə bir mərhələdə gedir və alken alınır. $C_nH_{2n+1}OH \xrightarrow{H_2SO_4\,(qatı),\,t>140°C} C_nH_{2n} + H_2O$

Bu üsulla aşağıdakı spirtlərdən alken alınmaq mümkün deyil:

CH_3OH metanol



2-metil propanol-2



2,2,4,4-tetrametil pentanol-3

Ali spirtlərin sulfat turşusu ilə turş mürəkkəb efirinin natrium duzu sintetik yuyucu vasitə kimi istifadə edilir. Məsələn, sintetik yuyucu vasitələr — $C_{12}H_{25}OSO_2ONa$; $C_{13}H_{27}OSO_2ONa$; $C_{14}H_{29}OSO_2ONa$ və s.

$$C_{12}H_{25}OH + H_2SO_4 \xrightarrow{t<140°C} C_{12}H_{25}OSO_2OH + H_2O$$

$$C_{12}H_{25}OSO_2OH + NaOH \longrightarrow C_{12}H_{25}OSO_2ONa + H_2O$$

Biratomlu spirtlərin dehidratasiyasından alınan alkenlərdən yalnız etilenin hidratasiyası zamanı birli spirt alınır. Digər alkenlərin hidratasiyası zamanı isə ikili və ya üçlü spirt alınır.

Biratomlu spirtlərin qatı H_2SO_4 iştirakı ilə üzvi turşularla qarşılıqlı təsir reaksiyaları zamanı həmişə mürəkkəb efir əmələ gəlir.

$$CH_3COOH + HOCH_3 \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3COOCH_3 + H_2O$$

Doymuş biratomlu birli spirtlərin dehidrogenləşməsi reaksiyaları zamanı aldehid, ikili spirtlərin dehidrogenləşməsi zamanı isə keton əmələ gəlir.

$$CH_3-CH_2-OH \xrightarrow{t,kat} \underset{\text{asetaldehid}}{CH_3-CHO} + H_2$$

$$CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_3 \xrightarrow{t,kat} \underset{\underset{\underset{O}{\|}}{\text{aseton}}}{CH_3-C-CH_3} + H_2$$

Etil spirtinin eyni zamanda həm dehidrogenləşməsi və həm də dehidratasiyası reaksiyasından sənayedə butadien-1,3 və ya divinilin alınmasında istifadə edilir. $2C_2H_5OH \xrightarrow{425°C, ZnO, Al_2O_3} CH_2=CH-CH=CH_2 + H_2 + 2H_2O$

Bu reaksiyanın birinci mərhələsində dehidrogenləşmə ikincisində isə dehidratasiya prosesi baş verir.

Spirtlərin oksidləşməsi. Biratomlu birli və ikili spirtlər mis (II) oksidlə (CuO) oksidləşir. Birli spirtlərin oksidləşməsi daha asan gedir.

Biratomlu üçlü spirtlər isə CuO ilə oksidləşmir. Biratomlu birli spirtlərin CuO ilə oksidləşməsi zamanı həmişə aldehid, ikili spirtlərin oksidləşməsi zamanı isə keton əmələ gəlir. Məsələn,

$$CH_3-CH_2-OH + CuO \xrightarrow{t} \underset{\text{asetaldehid}}{CH_3-CHO} + Cu + H_2O$$

$$CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_3 + CuO \xrightarrow{t} \underset{\underset{\underset{O}{\|}}{\text{aseton}}}{CH_3-C-CH_3} + Cu + H_2O$$

Spirtlər $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$ və katalizator (Pt, Cu) iştirakı ilə havanın oksigeni ilə asanlıqla oksidləşir. Bu reaksiyalarda da birli spirtlərdən aldehid, ikili spirtlərdən keton əmələ gəlir.

$$CH_3-CH_2-OH + [O] \longrightarrow \underset{\text{asetaldehid}}{CH_3-CHO} + H_2O$$

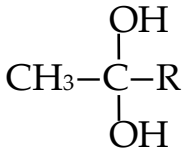
$$CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_3 + [O] \longrightarrow \underset{\underset{\underset{O}{\|}}{\text{aseton}}}{CH_3-C-CH_3} + H_2O$$

$$2C_2H_5OH + O_2 \xrightarrow{bakteriya} 2CH_3COOH$$

Eyni karbon atomunda iki hidroksil qrupu olan üzvi birləşmələr davamsız olduğundan aldehidə və suya parçalanır.

Yəni,

$$CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{\overset{\overset{OH}{|}}{C}}-H \quad \text{və ya}$$

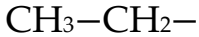


tipli birləşmələr mövcud deyil.

Üçlü spirtlər neytral və ya qələvi mühitdə oksidləşmir. Lakin turş mühitdə karbon zəncirinin oksidləşmə ilə qırılması müşahidə olunur, bu zaman keton və tərkibində karbon atomlarının sayı başlanğıc spirtlərinkindən az olan karbon turşusu alınır.

Üzvi maddələrin bir çoxu kimi, spirtlər də yanır. Spirtlərin yanma məhsulu CO_2 və H_2O-dur. $C_nH_{2n+1}OH + 3n/2\ O_2 \longrightarrow nCO_2 + (n+1)H_2O$

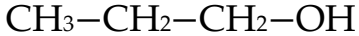
İzomerləşmə. Biratomlu doymuş spirtlər üçün də quruluş, vəziyyət, optiki və siniflərarası izomerlik xarakterikdir. Quruluş izomerliyi karbon zəncirinin şaxələnməsi ilə əmələ gəlir və butanol-1-dən başlayır.



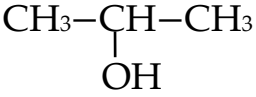
butanol-1

2-metil propanol-1

Biratomlu doymuş spirtlərdə OH qrupunun yerindən asılı olaraq vəziyyət izomerliyi yaranır. Biratomlu doymuş spirtlərdə vəziyyət izomerliyi propanoldan başlayır.

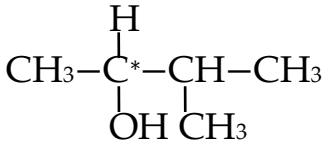


propanol-1



propanol-2

Molekulunda asimmetrik karbon atomu olan biratomlu spirtlər optiki aktiv olub, optiki izomerlik əmələ gətirir.



3-metil butanol-2

Doymuş biratomlu spirtlər sadə efirlər ilə siniflərarası izomerlik əmələ gətirir. Biratomlu spirtlərdən yalnız metil spirtinin heç bir izomeri (siniflərarası izomeri də) yoxdur. Siniflərarası izomerlik etanoldan başlayır.

CH_3-CH_2-OH etanol və CH_3-O-CH_3 dimetil efiri

Tətbiqi. Etanol sintetik kauçuk, plastik kütlə, həmçinin anatomik preparatların konservləşdirilməsində, dietil efirinin, boya maddələrinin, sirkə turşusunun, tüstüsüz barıtın alınmasında istifadə olunur. Texniki məqsədlər üçün istifadə edilən etil spirtinin içilməməsi üçün ona pis iyli və ya boyayıcı maddələr əlavə edirlər ki, belə spirt denatural adlanır. Bəzi ölkələrdə etanolun benzinlə qarışığı daxili yanma mühərriklərində yanacaq kimi istifadə olunur.

Metanol həlledici kimi, müxtəlif boya, dərman maddələrinin, formaldehidin alınmasında tətbiq edilir. Pentil spirtləri ətriyyat üçün lazım olan mürəkkəb efirlərin istehsalında istifadə olunur. İzopentil və ya izoamil spirti süd məhsullarının yağlılığını təyin etmək üçün reagentdir. Ali spirtlər xalq təsərrüfatının müxtəlif sahələrində, məsələn, molekulunda C_{14}-C_{20} karbon atomu olan spirtlər vulkanlaşma sürətləndiriciləri, C_{18}-C_{20} karbon atomu olanlar tibb preparatları, C_8, C_{12}-C_{20} karbon atomu olanlar ətriyyat, kosmetika məhsullarının istehsalında, C_{16}-C_{20} karbon atomu olan spirtlər isə korroziyaya qarşı mübarizədə istifadə olunur.

10. Çoxatomlu spirtlər. Etilenqlikol və qliserin, alınması, xassələri və tətbiqi

Çoxatomlu spirtlər. Spirtlərin atomluğu molekuldakı hidroksil qruplarının sayı ilə müəyyən olunur. Çoxatomlu spirtlər dedikdə molekulunda iki və daha çox hidroksil qrupu olan spirtlər nəzərdə tutulur. İkiatomlu spirtlər adətən qlikollar, üçatomlular – qliserinlər, dördatomlular - eritritlər, beşatomlular - pentitlər, altıatomlular isə heksitlər adlanır.

İkiatomlu spirtlər. İkiatomlu spirtlərdə hidroksil qrupları bir-birinə nəzərən müxtəlif vəziyyətlərdə yerləşə bilər. 1,2-qlikollar şirin tama malik olduğundan bu sinif spirtlər qlikol adlandırılmışdır. Hidroksil qruplarının vəziyyətinə görə ikiatomlu spirtlər α-qlikollar (hidroksil qrupları qonşu karbon atomlarında olarsa), β-qlikollar (hidroksil qrupları 1,3-vəziyyətdə olarsa), γ-qlikollar (hidroksil qrupları 1,4-vəziyyətdə olarsa), δ-qlikollar (hidroksil qrupları 1,5-vəziyyətdə olarsa) və s. kimi fərqlənir.

Hidroksil qrupları eyni bir karbon atomu ilə əlaqəli ikiatomlu spirtlər davamsız olub, asanlıqla uyğun aldehid və ya ketonlara parçalanır. Məsələn, metilenqlikol ancaq sulu məhlulda davamlıdır, sudan ayrılan kimi o formaldehidə parçalanır:

$$\underset{\text{metilenqlikol}}{CH_2(OH)_2} \longrightarrow CH_2O + H_2O$$

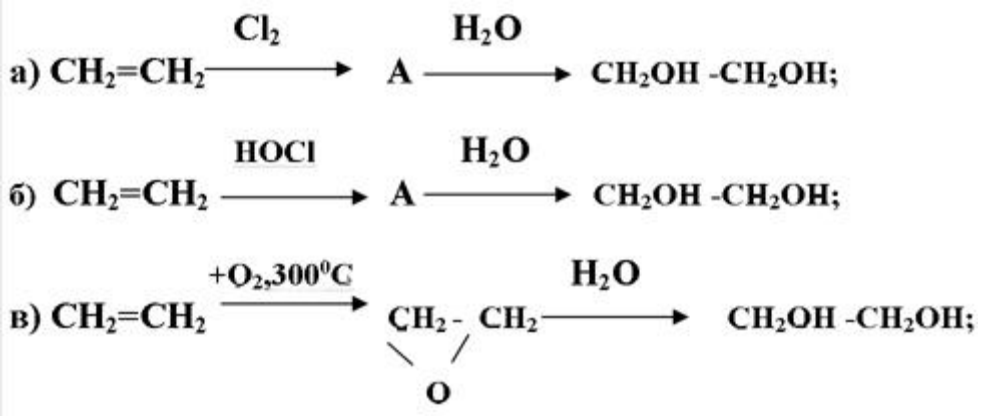
Qlikollar müxtəlif nomenklatura ilə adlandırılır. 1,2-qlikolların trivial nomenklatura ilə adları uyğun etilen karbohidrogenin adının sonuna qlikol sözü əlavə edilməklə düzəldilir. Hidroksil qrupları metilen qrupları ilə təcrid olunmuş karbon atomları ilə əlaqəli qlikolları adlandırmaq üçün metilen qruplarının sayının sonuna qlikol sözü əlavə olunur. Hidroksil qrupları qonşu iki üçlü karbon atomlari ilə əlaqəli qlikollara pinakonlar deyilir. Qlikolların elmi nomenklatura ilə adları molekulda hidroksil qruplarının yeri göstərilməklə uyğun alkanın adının sonuna -diol şəkilçisi əlavə etməklə düzəldilir.

Bəzi qlikolların trivial və elmi nomenklatura ilə adları aşağıdakı cədvəldə göstərilir:

Qlikollar	*Trivial*	*Elmi*
CH_2OH-CH_2OH	dimetilenqlikol və ya etilenqlikol	1,2-etandiol
$CH_3-CHOH-CH_2OH$	propilenqlikol	1,2-propandiol
$HOCH_2-CH_2-CH_2OH$	trimetilenqlikol	1,3-propandiol
$CH_3-\underset{\underset{CH_3}{\vert}}{C}HOH-CH_2OH$	izobutilenqlikol	2-metil, l,2-propandiol

$CH_3-C(CH_3)(OH)-C(CH_3)(OH)-CH_3$	tetrametiletilenqlikol və ya pinakon	2,3-dimetil, 2,3-butandiol

Alınma üsulları: Etilenqlikol sənayedə etilen əsasında üç müxtəlif üsulla alınır;



Etilenqlikol, eləcə də digər qlikollar başqa reaksiyalar üzrə də alına bilər. Alkenlərin Vaqner üsulu ilə oksidləşməsi:

$$3\,H_2C{=}CH_2 + 4H_2O + 2KMnO_4 \longrightarrow 3HOCH_2{-}CH_2OH + 2KOH + 2MnO_2$$

Fiziki xassələri: Qlikolların aşağı molekul kütləli nümayəndələri qatı maye, yuxarı molekul kütləli nümayəndələri isə bərk halda birləşmələrdir. Molekulunda iki hidroksil qrupu olduğundan qlikollar daha güclü assosiasiya edir, biratomlu spirtlərə nisbətən suda daha yaxşı həll olur və yuxarı temperaturda qaynayır.

Kimyəvi xassələri: Qlikolların bir çox kimyəvi xassələri biratomlu spirtlərə uyğundur. Etilenqlikol qələvi metallarla, hidrogen-halogenidlərlə (suçəkici maddələrin iştirakında) həmçinin üzvi və oksigenli qeyri-üzvi turşularla qarşılıqlı təsirdə olur.

$$CH_2OH{-}CH_2OH + 2Na \longrightarrow CH_2ONa{-}CH_2ONa + H_2$$

$$CH_2OH{-}CH_2OH + 2HCl \xrightarrow{H_2SO_4} CH_2Cl{-}CH_2Cl + 2H_2O$$

$$CH_2OH{-}CH_2OH + 2HNO_3 \longrightarrow CH_2ONO_2{-}CH_2ONO_2 + 2H_2O$$

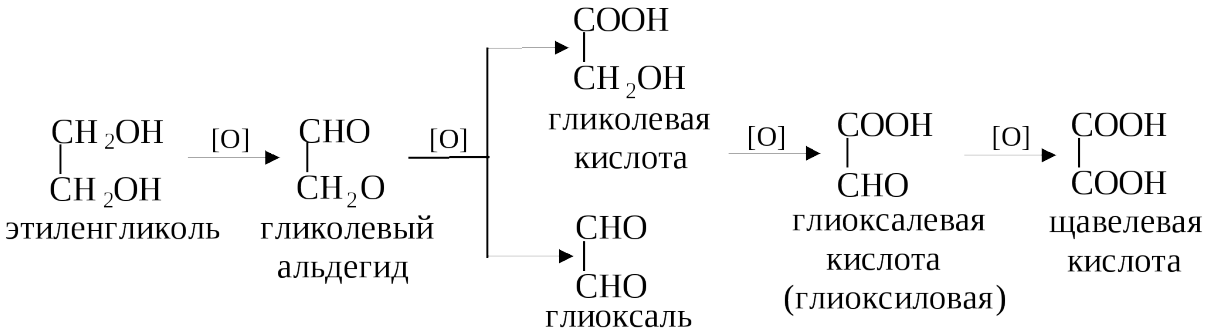
Lakin biratomlu spirtlərdən fərqli olaraq, etilenqlikol çox asanlıqla mis 2-hidroksidlə reaksiyaya girib, parlaq göy rəngli mis 2-qlikolyat birləşməsinin məhlulunu əmələ gətirir.

$$CH_2OH{-}CH_2OH + Cu(OH)_2 \xrightarrow{NaOH} \begin{matrix} CH_2{-}O{-}Cu \\ | \qquad / \\ CH_2{-}O \end{matrix} + 2H_2O$$

mis 2-qlikolyat

Baxılan reaksiya çoxatomlu spirtlərin təyini reaksiyasıdır.

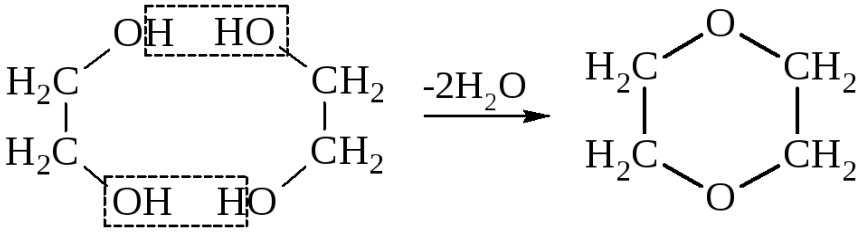
Lakin ikiatomlu spirt kimi onlar bəzi xüsusi xassələrə də malikdir. Oksidləşdiricinin təbiətindən asılı olaraq etilenqlikol müxtəlif istiqamətdə oksidləşir. Duru nitrat turşusu ilə dialdehid - qlioksal, qatı nitrat turşusu ilə qlioksil turşusu və ikivalentli dəmir duzlarının iştirakında hidrogen peroksidlə oksidləşdirildikdə isə qlikol aldehidi əmələ gəlir:



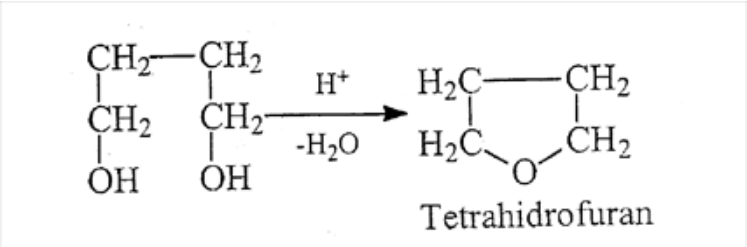
Reaksiyanın şəraitindən asılı olaraq etilenqlikol müxtəlif istiqamətdə dehidratlaşır. Sink xlorid iştirakında molekuldaxili dehidratlaşma ilə sirkə aldehidi əmələ gəlir:

$$HOCH_2-CH_2OH \xrightarrow{ZnCl_2} CH_3-CHO + H_2O$$

Sulfat turşusu iştirakında molekullararası dehidratlaşma ilə dioksan alınır:

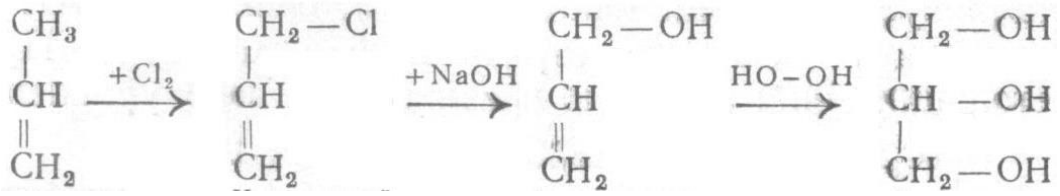


Uyğun şəraitdə tetrametilenqlikol tetrahidrofurana dehidratlaşır:



Qliserin - üçatomlu spirtlərin ən mühüm nümayəndəsi qliserindir (1,2,3-propantriol). O rəngsiz, şirin tamlı özlü maye olub ərimə temperaturu 17°C, qaynama temperaturu 290°C-dir.

Alınma üsulları. Qliserin ilk dəfə 1872-ci ildə propilenin xlorlaşması əsasında alınmışdır:



propilen allilxlorid allil spirti qliserin

Böyük miqyasda qliserin ilk dəfə yağların hidrolizindən alınmışdır:

$$\begin{array}{l} CH_2{-}O{-}COR \\ | \\ CH{-}O{-}COR \\ | \\ CH_2{-}O{-}COR \end{array} + 3H_2O \xrightarrow{qələvi} \underset{\text{qliserin}}{CH_2OH{-}CHOH{-}CH_2OH} + \underset{\text{ali karbon turşusu}}{3RCOOH}$$

Sonralar Polşa kimyaçıları tərəfindən formaldehid əsasında qliserinin texniki cəhətcə əlverişli sintez üsulu hazırlanmışdır:

$$CH_3CHO + CH_2O \xrightarrow{qələvi} [HOCH_2CH_2CHO] \xrightarrow[-H_2O]{}$$

$$\rightarrow H_2C{=}CH{-}CHO + CH_3CH_2OH \xrightarrow{Al(OR)3} H_2C{=}CH{-}CH_2OH \xrightarrow{+H_2O_2}$$

$$\rightarrow CH_2OH{-}CHOH{-}CH_2OH$$

Kimyəvi xassələri. Üçatomlu spirt kimi qliserinin turşuluğu etilenqlikolun turşuluğundan yüksəkdir. Odur ki, qliserində hidroksil qrupunun hidrogen atomu nəinki aktiv metal hidroksidlərinin, eləcə də dəmir, mis, kalsium, barium və başqa metalların hidroksidlərinin təsiri ilə də metalla əvəzlənir. Etilenqlikolyatlara uyğun olaraq ağır metalların qliseratları da kompleks xarakterlidir.

Qliserin etilenqlikol kimi kimyəvi xassələrinə görə biratomlu spirtlərlə oxşardır. Belə ki, o, aktiv metallarla, hidrogen-halogenidlərlə (suçəkici maddələrin iştirakında) üzvi və qeyri-üzvi turşularla qarşılıqlı təsirdə olur. Çoxatomlu spirt kimi, qliserin mis 2-hidroksidlə parlaq göy rəngli mis 2-qliserat məhlulunu əmələ gətirir.

$$CH_2OH{-}CHOH{-}CH_2OH + Cu(OH)_2 \xrightarrow{NaOH} \begin{array}{l} CH_2{-}O{-}Cu \\ | \quad\quad / \\ CH{-}O \\ | \\ CH_2{-}OH \end{array} + 2H_2O$$

mis 2-qliserat

Qliserinin nitrat turşusu ilə reaksiyasından mürəkkəb efir – nitroqliserin alınır. Nitroqliserin – ağır, yağlıtəhər maye olub, partlayıcı maddə kimi istifadə olunur.

$$CH_2OH-CHOH-CH_2OH + 3HONO_2 \xrightarrow{NaOH} \begin{array}{l} CH_2-O-NO_2 \\ | \\ CH-O-NO_2 \\ | \\ CH_2-O-NO_2 \end{array} + 3H_2O$$

nitroqliserin (müəkkəb efir)

Ali karbon turşuları ilə qliserin mürəkkəb efirlər (qliseridlər) – yağlar əmələ gətirir. Təbiətdə qliserin yağların tərkibində olur.

Qliserinə hidrogenxlorid və hidrogenbromidlə təsir edildikdə şəraitdən asılı olaraq mono- və dihalogenhidrinlər əmələ gəlir:

$$CH_2OH-CHOH-CH_2OH + HX \longrightarrow \underbrace{CH_2OH-CHOH-CH_2X + CH_2OH-CHX-CH_2OH}_{\text{monohalogenhidrinlər}} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \underbrace{CH_2OH-CHX-CH_2X + CH_2X-CHOH-CH_2X}_{\text{dihalogenhidrinlər}}$$

X=Cl, Br

Qliserin kalium bisulfit iştirakında qızdırıldıqda arkoleinə parçalanır :

$$\begin{array}{l} CH_2-OH \\ | \\ CH-OH \\ | \\ CH_2-OH \end{array} \xrightarrow{t^o,\ KHSO_4} \begin{array}{l} CH_2 \\ \| \\ C \\ | \\ HC=O \end{array} + 2\,H_2O$$

Oksidləşdiricinin təbiətindən asılı olaraq qliserin – qliserin aldehidinə dihidroksiasetona, son məhsul kimi isə mezoksal turşusuna oksidləşir:

$CH_2OH-CHOH-CHO$	$CH_2OH-CO-CH_2OH$	$HOOC-CO-COOH$
qliserin aldehidi	dihidroksiaseton	mezoksal turşusu

Qliserin barıtın və partlayıcı maddələrin (trinitroqliserin), dərman preparatlarının, polimer materiallarının (qliftal qətranları) alınmasında, yeyinti sənayesində və üzvi sintezdə geniş tətbiq olunur.

11. Karbonilli birləşmələrin təsnifatı. Aldehidlər, alınması, xassələri və tətbiqi. Ketonlar, alınması, xassələri və tətbiqi. Doymamış karbonilli birləşmələr

Karbohidrogenlərin karbonil və ya okso qrup >C=O saxlayan törəmələrinə aldehid və ketonlar deyilir. Karbonil qrupu aldehidlərdə radikal və hidrogen atomu ilə (R−CHO), ketonlarda isə iki radikalla (R−CO−R) birləşmiş olur. Onlar bir-birinin izomerləri olduqları üçün ümumi $C_nH_{2n}O$ formuluna və ya aldehidlər $C_nH_{2n+1}CHO$, ketonlar üçün $C_nH_{2n+1}-CO-C_nH_{2n+1}$ formullarına malikdir. Bunların izomerliyi karbohidrogen skeletinin izomerliyindən, ketonlarda isə bundan başqa, karbonil qrupunun vəziyyətindən də asılıdır. Aldehidləri oksidləşərkən əmələ gətirdikləri turşuların adı ilə adlandırılır. Məsələn, qarışqa aldehidi (formaldehid) oksidləşdikdə qarışqa turşusu, sirkə aldehidi isə sirkə turşusu əmələ gətirir.

Səmərəli adlandırma üsulu ilə ketonlar adlandırdıqda karbonil qrupuna birləşmiş hər iki radikalın adı deyilib, sonuna keton sözü əlavə edilir. Elmi nomenklatura ilə aldehidləri adlandırdıqda karbohidrogen zəncirinin sonuna «al» şəkilçisi artırılır, ketonları adlandırdıqda isə karbohidrogen zəncirinin adı deyilir və karbonil qrupunun yeri göstərilməklə, adın sonuna «on» şəkilçisi artırılır. Karbohidrogen zəncirinin nömrələnməsi aldehidlərdə aldehid qrupu olan ucdan, ketonlarda isə karbonil qrupu yaxın olan tərəfdən aparılır.

CH_3-CH_2-CHO propion aldehidi, propanal

$H_3C-CO-CH_3$ aseton, dimetil keton, propanon-2

$H_3C^4-{}^3CH(CH_3)-{}^2CH_2-{}^1CHO$ izovalerian aldehidi, 3-metil butanal

$H_3C^5-{}^4CH_2-{}^3CO-{}^2CH(CH_3)-{}^1CH_3$ etil izopropil keton, 2-metil pentanon-3

Alınma üsulları.

1. Birli spirtlər oksidləşdikdə və ya dehidrogenləşdikdə aldehidlər, ikili spirtlərdən isə ketonlar əmələ gəlir:

$$RCH_2CH_2OH \xrightarrow{[O]} RCH_2CHO$$

$$H_3C-CH(OH)-CH_3 \xrightarrow{[O]} CH_3COCH_3$$

Yüksək temperaturda mis katalizatorunun iştirakı ilə spirtlər dehidrogenləşərək aldehidə çevrilir:

$$RCH_2CH_2OH \xrightarrow{Cu,250°C} RCH_2CHO + H_2$$

2. Heminal dihalogenəvəzli karbohidrogenləri hidroliz etdikdə aldehidlər və ketonlar alınır: $CH_3-CHCl_2 + H_2O \longrightarrow CH_3-CHO + 2HCl$

$$CH_3-CCl_2-CH_3 + H_2O \longrightarrow CH_3-CO-CH_3 + 2HCl$$

3. Sənayedə bu birləşmələr oksosintez (yəni CO və hidrogenin olefinlərə birləşməsi ilə) üsulu ilə alınır. Proses 100-200 atm. təzyiqdə, 100-200°C-də, Co və Ni katalizatorlarının iştirakı ilə aparılır:

$$R-CH=CH_2 + CO + H_2 \longrightarrow \begin{cases} R-CH_2-CH_2-CHO \\ R-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CHO \end{cases}$$

4. Kuçerov 1881-ci ildə asetilen sırası karbohidrogenlərinə iki valentli civə duzlarının iştirakı ilə suyun təsiri reaksiyasını aparmışdır. Bu reaksiya ilə asetilendən aldehid (asetaldehid və ya sirkə aldehidi adlanır), asetilenin homoloqlarından isə ketonlar alınır. Reaksiyanın birinci mərhələsində su molekulu üçqat əlaqəyə birləşir, bunun nəticəsində hipotetik vinil spirti (sirkə aldehidinin enol forması) alınır. Ancaq belə quruluşlu, yəni ikiqat əlaqədə olan karbon atomu ilə birləşmiş hidroksil qrupu olan birləşmələr, bir qayda olaraq sərbəst halda yaşamırlar. Əgər göstərilən qaydada birləşmə alınıbsa bunlar o dəqiqədə yenidən qruplaşmaya məruz qalaraq daha dayanıqlı karbonil birləşməsinə çevrilirlər:

$$HC\equiv CH \xrightarrow{HOH, Hg^{+2}} [H_2C=CH-OH] \longrightarrow CH_3-CHO$$

Asetilenin qeyri-simmetrik homoloqlarına su Markovnikov qaydası ilə birləşir:

$$H_3C-CH_2-C\equiv CH + HOH \longrightarrow [H_3C-CH_2-C(OH)=CH_2] \longrightarrow$$
$$\longrightarrow \underset{\text{butanon-2}}{CH_3-CH_2-CO-CH_3}$$

5. 400-500°C-də, ThO_2, MnO_2, CaO, ZnO katalizatorlarının iştirakı ilə üzvi turşu qalıqlarının pirolizindən uyğun aldehidlər və ketonlar alınır:

$$RCOOH + HCOOH \longrightarrow RCHO + CO_2 + H_2O$$
$$2RCOOH \longrightarrow R-CO-R + CO_2 + H_2O$$

Kimyəvi xassələri. Aldehid və ketonların molekulunda aktiv karbonil qrupunun olması onların müxtəlif reaksiyalara daxil olmasını asanlaşdırır.

Birləşmə reaksiyaları. Molekulları karbon atomunun polyarlaşması hesabına elektrofil xassə daşıyır. Bu xassəsinə görə o, nukleofil reagentlərlə reaksiyaya daxil ola bilir. Bu halda oksigen atomu isə nukleofillik xassəsinə malik olur. Göstərilən xassələrinə uyğun olaraq birləşmə reaksiyalarında mənfi hissəcik karbonil qrupunun müsbət yüklənmiş karbon atomuna, müsbət polyarlaşmış hissəcik isə həmin qrupun oksigen atomuna birləşir. Karbonil qrupuna birləşmiş radikal karbon atomunda müsbət yükü artırdıqda aldehid və ketonların reaksiya qabiliyyətləri artır.

1. Ni katalizatorunun iştirakı ilə aldehid və ketonlar özlərinə hidrogen birləşdirirlər, bu halda aldehidlər birli, ketonlar isə ikili spirtlərə çevrilirlər:

$$CH_3{-}CHO \xrightarrow{+H_2,Ni} CH_3{-}CH_2OH$$

$$CH_3{-}CO{-}CH_3 \xrightarrow{+H_2,Ni} CH_3{-}CH(OH){-}CH_3$$

2. Aldehid və ketonlar qələvi iştirakında sian turşusu ilə qarşılıqlı təsirdə olaraq nitril qrupunun qatılığını artırır:

$$R{-}CHO + HCN \xrightarrow{[OH]^-} R{-}\underset{\underset{CN}{|}}{CH}{-}OH$$

Reaksiya üçün götürülmüş qələvi sian turşusu ilə qarşılıqlı təsirdə olaraq nitril qrupunun qatılığını artırır:

$$OH^- + HCN \longleftrightarrow H_2O + CN^-$$

3. Aldehidlər və ketonlar tərkibində karbonil qrupu saxladığından özünü nukleofil kimi aparan Qrinyar reaktivi ilə qarşılıqlı təsir reaksiyasına daxil olurlar. Yuxarıda göstərilən kimi karbonil qrupundakı karbon atomunda elektron sıxlığı az olduğundan burada karbon və oksigen atomları arasındakı ikiqat əlaqə nisbətən polyarlaşmış olur ki, bunun da nəticəsində Qrinyar reaktivi nukleofil kimi ona həmlə edərək asanlıqla yeni karbon-karbon əlaqəsi əmələ gətirir. Bu reaksiya nəticəsində formaldehiddən birli spirt, digər aldehidlərdən ikili, ketonlardan isə üçlü spirtlər alınır.

$$RMgX + H_2C{=}O \longrightarrow RCH_2OMgX \xrightarrow{HCl} R{-}CH_2OH$$

$$RMgX + R'{-}HC{=}O \longrightarrow RR'CHOMgX \xrightarrow{HCl} R\,R'CHOH$$

$$RMgX + R'{-}CO{-}R'' \longrightarrow R\,R'R''COMgX \xrightarrow{HCl} R\,R'R''COH$$

Bu üsulla müxtəlif quruluşlu spirtlərin alınması üzvi sintez üçün böyük əhəmiyyət kəsb edir.

4. Qüvvətli, susuz turşunun katalizi ilə aldehidlər spirtlərlə qarşılıqlı təsir reaksiyasına daxil olaraq onları özünə birləşdirir və asetala çevrilir:

$$CH_3CHO + CH_3OH \xrightarrow{H^+} \underset{\text{yarımasetal}}{H_3C{-}CH(OH){-}CH_3} + CH_3OH \xrightarrow{H^+}$$

$$\longrightarrow \underset{\text{dimetilasetal}}{H_3C{-}CH(OCH_3)_2} + H_2O$$

Karbonil qrupu oksigenin əvəzetmə reaksiyaları.

1. Aldehid və ketonlara PCl_5 və ya PBr_3-lə təsir etdikdə karbonil qrupundakı oksigen iki atom halogen ilə əvəz olunur:

$$CH_3CHO + PCl_5 \longrightarrow H_3C{-}CHCl_2 + POCl_3$$

2. Hidroksilaminin təsirindən aldehid və ketonlar oksimlərə çevrilirlər:

$$CH_3CHO + NH_2OH \longrightarrow H_3C{-}CH{=}NOH + H_2O$$

$$CH_3{-}CO{-}CH_3 + NH_2OH \longrightarrow (CH_3)_2C{=}NOH + H_2O$$

3. Hidrazinin aldehid və ketonlara təsirindən kondensləşmə reaksiyası ilə hidrazonlar əmələ gəlir:

$$R{-}CHO + H_2N{-}NH_2 \longrightarrow R{-}CH{=}N{-}NH_2 + H_2O$$

$$R{-}CO{-}R + H_2N{-}NH_2 \longrightarrow R_2C{=}N{-}NH_2 + H_2O$$

Kondensləşmə reaksiyaları.

Qələvi və turşu məhlullarının iştirakı ilə aldehidlər və ketonlar kondensləşmə reaksiyalarına daxil olurlar. Məsələn, zəif qələvi məhlulunun iştirakı ilə aşağı temperaturda iki molekul asetaldehid kondensləşərək aldol əmələ gətirir:

$$2CH_3CHO \xrightarrow{OH^-} \underset{\text{3-oksibutanal}}{CH_3{-}CH(OH){-}CH_2{-}CHO}$$

Bu reaksiyada qələvinin katalitik təsiri aşağıdakı kimidir:

$$CH_3{-}CHO + NaOH \longleftrightarrow {}^-CH_2{-}CHO + Na^+ + H_2O$$

Bu alınan karbanion ikinci molekul sirkə aldehidi ilə qarşılıqlı təsirdə olaraq 3-oksi butanal əmel gətirir:

$$^-CH_2{-}CHO + CH_3{-}CHO \longrightarrow CH_3{-}\underset{\underset{O^-}{|}}{CH}{-}CH_2{-}CHO \xrightarrow{[HOH + Na^+]}$$

$$\longrightarrow \underset{\text{3-oksibutanal (aldol)}}{CH_3{-}CH(OH){-}CH_2{-}CHO} + NaOH$$

Göstərilən reaksiyalar aldol kondensləşməsinə aiddir. Aldol kondensləşməsi yalnız karbonil qrupunun α-vəziyyətdə yerləşən hidrogenlərin hesabına baş verir. Göründüyü kimi, aldol birləşmələri davamsızdırlar, belə ki, onlardan asanlıqla su molekulu ayrılaraq, α, β-doymamış karbonil birləşməsinə çevrilir:

$$H_3C{-}CH(OH){-}CH_2{-}CHO \longrightarrow \underset{\text{kroton aldehidi}}{H_3C{-}CH{=}CH{-}CHO} + H_2O$$

Bu cür su ayrılmaqla gedən aldehid kondensləşməsinə kroton kondensləşməsi deyilir.

Analoji olaraq ketonlar da aldol və kroton kondensləşməsinə daxil olurlar. Məsələn, aseton qələvinin iştirakı ilə kroton kondensləşməsi tipində kondensləşir və mezitiloksidi əmələ gətirir:

$$2CH_3{-}CO{-}CH_3 \longrightarrow \underset{\text{mezitil oksidi}}{(CH_3)_2C{=}CH{-}CO{-}CH_3} + H_2O$$

Alınmış mezitiloksidi yenidən asetonla reaksiyaya daxil olur və foron əmələ gətirir:

$$(CH_3)_2C{=}CH{-}CO{-}CH_3 + CH_3{-}CO{-}CH_3 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \underset{\text{foron}}{(CH_3)_2C{=}CH{-}CO{-}CH{=}C(CH_3)_2}$$

Oksidləşmə reaksiyaları. Aldehidlər gümüş hidroksidin ammonyaklı məhlulu ilə oksidləşir, bu halda müvafiq turşu alınır və sərbəst gümüş ayrılır, buna görə də bu reaksiya "gümüş-güzgü" reaksiyası adlanır.

$$AgNO_3 + NH_4OH \xrightarrow[NH_4NO_3]{} AgOH + 2NH_3 \longrightarrow [Ag(NH_3)_2]^+OH^-$$

$$[Ag(NH_3)_2]^+OH^- + RCHO \xrightarrow{OH^-} RCOONH_4 + NH_4OH + Ag$$

Ketonlar aldehidlərdən fərqli olaraq daha güclü oksidləşirlər. Məsələn, ketonlar kalium-permanqanatın oksidləşdirici təsirindən oksidləşə bilirlər. Bu halda aldehidlərdən fərqli olaraq ketonlarda oksidləşmə karbonil qrupundan gedərək iki karbon turşusunun və ya karbon turşusu ilə yeni ketonun alınması ilə nəticələnir. Bu halda ayrılıqda alınan hər bir birləşmədəki karbon atomlarının sayı başlanğıc maddə kimi götürülən birləşmədəkindən az olur.

$$\underset{\text{dietil keton}}{C_2H_5{-}CO{-}C_2H_5} + [O] \longrightarrow C_2H_5{-}COOH + CH_3{-}COOH$$

$$\underset{\text{diizopropil keton}}{(CH_3)_2CH{-}CO{-}CH(CH_3)_2} + [O] \longrightarrow \underset{\text{izoyağ turşusu}}{(CH_3)_2CH{-}COOH} + \underset{\text{aseton}}{CH_3{-}CO{-}CH_3}$$

Tətbiqi. Aldehidlər yüksək reaksiya girmə qabiliyyətinə malik üzvi birləşmələr olub fenolformaldehid qətranının istehsalında və ətriyyat maddələrinin alınmasında istifadə edilən sirkə turşusu, urotropin və s. alınmasında ilkin maddə kimi istifadə edilir. Ketonlar da həmçinin effektiv həlledicilər kimi müxtəlif çeşidli məhsulların alınmasında istifadə edilir.

Formaldehid həddindən artıq böyük miqdarda fenolformaldehid qətranının alınmasında, izoprenin istehsalında, bir sıra dərman maddələrinin və boyaqların alınmasında, dezinfeksiyaedici, antiseptik və iyli maddələr kimi dərinin aşındırılmasında istifadə edilir. Məsələ ondadır ki, formaldehid zülallarla birləşərək onu daha kobud edir. Eyni zamanda digər mikroorqanizmləri də öldürür. Bu xassələrinə görə formaldehidin 40%-li məhlulundan (formalin) antiseptik və hüceyrənin konservləşdirilməsində istifadə edilir.

Asetaldehid ən çox sirkə turşusunun, butadienin, aldolların, sintetik qətranların alınmasında istifadə edilir.

İnsan orqanizmində asetaldehid metabolik proses nəticəsində etil spirtindən alınır. Orqanizm asetaldehidi emal edə bilmədikdə, sonuncu ona olduqca pis təsir göstərir. Bu xüsusiyyətdən xroniki alkoholizmlə mübarizədə geniş istifadə edilir. Belə halda insan orqanizminə asetaldehidin çevrilməsini yubadan dərman preaparatı yeridirlər. Nəticədə bir qədəh şərab belə insan orqanizmində asetaldehidin miqdarını artırır və onun nəticəsi olduqca xoşagəlməz olur. Bir neçə cəhddən sonra insan içkini ata bilir.

Aseton əsasən üzvi maddələr üçün yaxşı həlledici kimi tətbiq edilir. Bundan başqa o, su ilə istənilən nisbətdə qarışa bilir və az zəhərli olduğundan yeyinti və əczaçılıq sənayesində istifadə edilir. Aseton xammal kimi izopren, diasetil spirti, mezitilenin alınmasında istifadə edilir.

Benzaldehid əsasən doymamış aromatik aldehidinin (ətriyyat), fenilsirkə aldehidinin, ətriyyat maddələrinin, boyaqların və s. alınmasında istifadə edilir.

Doymamış karbonilli birləşmələr. Akrolein doymamış aldehidlərin ilk nümayəndəsidir. Kəskin iyli, gözün selikli qişasını qıcıqlandıran və 52,5°C-də qaynayan mayedir. Onu qliserindən sualıcı maddələrin təsiri ilə iki molekul su ayırmaqla almaq olur:

$$CH_2OH-CHOH-CH_2OH \longrightarrow H_2C=CH-CHO + 2H_2O$$

Sənayedə isə propileni katalitik oksidləşdirdikdə akrolein alınır:

$$H_2C=CH-CH_3 + O_2 \longrightarrow H_2C=CH-CHO + 2H_2O$$

Asetaldehidin kondensləşməsindən kroton aldehidi alınır:

$$CH_3-CHO + CH_3-CHO \longrightarrow H_3C-CH=CH-CHO + H_2O$$

Kroton aldehidi 105 °C -də qaynayan, kəskin iyli mayedir. Ondan yağ aldehidi, yağ turşusu, butil spirti və həmçinin malein anhidridi alınır.

α, β-doymamış aldehidlərə birləşmə reaksiyası 1,4-vəziyyətində gedir:

$$H_2C=CH-CH=O + HCN \longrightarrow NC-H_2C-CH=CH-OH \longrightarrow$$
$$\longrightarrow NC-CH_2-CH_2-CHO$$

Natrium-hidrosulfit akrolein molekulunda nəinki karbonil qrupuna, həmçinin ikiqat əlaqəyə birləşir:

$$H_2C=CH-CHO + 2NaHSO_3 \longrightarrow NaO_3S-(CH_2)_2CH(OH)-SO_3Na$$

Akroleinə hidrogen bromidin birləşmə reaksiyası Markovnikov qaydasının əksinə gedir. Reaksiya sianhidrindəki mexanizm üzrə gedir:

$$H_2C=CH-CH=O + HBr \longrightarrow Br-H_2C-CH=CH-OH \longrightarrow$$
$$\longrightarrow Br-CH_2-CH_2-CHO$$

Akroleini saxladıqda çox asan polimerləşir. Onu uzun müddət saxlamaq üçün hidroxinondan istifadə edilir. Çox möhkəmliyə malik plastmasların alınmasında akroleinin polimerindən istifadə edilir. Onun pentaeritrit ilə kondensləşmə məhsulu adi şüşəyəbənzər polimeri əmələ gətirir.

Doymamış ketonların ən sadə nümayəndəsi metil vinil ketondur. Onu əsasən iki üsulla almaq olur.

1. Vinilasetileni hidratlaşdırdıqda metilvinilketon aınır:

$$HC\equiv C-CH=CH_2 \xrightarrow{H_2O,[Hg^{2+}]} CH_3-CO-CH=CH_2$$

2. Asetonun formaldehid ilə kondensləşməsi və alınan ketospirti dehidratlaşdırdıqda doymamış keton alınır:

$$CH_2O + CH_3COCH_3 \longrightarrow HOCH_2CH_2COCH_3 \xrightarrow{t} CH_2=CHCOCH_3$$

Akroleindən fərqli olaraq metilvinil keton sian turşusunu karbonil qrupuna deyil, ikiqat əlaqəyə birləşdirir:

$$CH_2=CHCOCH_3 + HCN \longrightarrow NC-CH_2-CH_2-CO-CH_3$$

12. Karbon turşuları və onların təsnifatı. Karbon turşularının homoloji sırası, izomerliyi və nomenklaturası. Doymuş birəsaslı karbon turşularının alınması, xassələri və tətbiqi

Tərkibində karbohidrogen radikalı ilə birləşmiş bir və ya bir neçə karboksil (-COOH) qrupu olan birləşmələrə karbon turşuları deyilir. Karboksil qrupu karbonil (>C=O) və hidroksil (OH) qruplarından əmələ gəlmişdir. Karbon turşularından yalnız qarışqa turşusunda karboksil qrupu karbohidrogen radikalı ilə deyil, hidrogen atomu ilə birləşmişdir (H-COOH). Karboksil qrupuna birləşmiş radikalın təbiətindən asılı olaraq karbon turşuları doymuş ($C_nH_{2n+1}COOH$, məsələn, CH_3COOH sirkə turşusu, $C_{17}H_{35}COOH$ stearin turşusu və s.), doymamış ($C_nH_{2n-1}COOH$, məsələn, $CH_2=CHCOOH$ akril turşusu, $C_{17}H_{33}COOH$ olein turşusu və s., $C_{17}H_{31}COOH$ linol turşusu və s.), aromatik ($C_nH_{2n-7}COOH$, məsələn, C_6H_5COOH benzoy turşusu və s.) turşulara bölünür.

Karboksil qrupların sayından asılı olaraq karbon turşuları birəsaslı (monokarbon turşuları R-COOH), ikiəsaslı (dikarbon turşuları, məsələn, HOOC-COOH turşəng turşusu, HOOC-C_6H_4-COOH tereftal turşusu) və çoxəsaslı turşulara bölünür.

Doymuş birəsaslı karbon turşuları $C_nH_{2n+1}COOH$ və ya $C_nH_{2n}O_2$ ümumi formuluna malikdir. Bu turşular da bir-birindən bir -CH_2- qrupu ilə fərqlənən homoloji sıra əmələ gətirir.

Karbon turşuları tarixi (trivial), səmərəli (rasional) və Beynəlxalq nomenklatura ilə adlandırılır.

Karbon turşularını trivial (tarixi) nomenklatura ilə adlandırarkən karboksil qrupuna birləşmiş karbon atomu α-, digərləri də $\beta, \gamma, \delta, \varepsilon, \omega$ və s. yunan hərfləri ardıcıllığı ilə işarə edilir. Radikalın birləşdiyi karbonun üzərindəki hərfdən sonra radikalın adı və sonda uzun zəncirə uyğun karbon turşusunun trivial adı deyilir.

$$^{\beta}CH_3-{}^{\alpha}\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}H-COOH$$

α-metil propion turşusu

$$^{\gamma}CH_3-{}^{\beta}\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}H-{}^{\alpha}CH_2-COOH$$

β-metil yağ turşusu

Birəsaslı karbon turşularını səmərəli (rasional) nomenklatura ilə adlandırarkən onlara sirkə turşusunun törəməsi kimi baxılır. Radikalların adı deyilir və sonda sirkə turşusu sözü deyilir. Məsələn,

CH_3-CH_2-COOH — metil sirkə turşusu

$CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-COOH$ — dimetil sirkə turşusu

$CH_3-\underset{\underset{C_2H_5}{|}}{CH}-COOH$ — metil etil sirkə turşusu

Doymuş birəsaslı karbon turşularını Beynəlxalq nomenklatura ilə adlandırarkən karboksil qrupundakı karbon atomu da daxil olan uzun karbon zənciri seçilir. Uzun zəncirdəki karbon atomlarının nömrələnməsi karboksil qrupundakı karbon atomundan başlayır. Radikalların birləşdiyi karbon atomlarının nömrəsi və radikalların adı göstərildikdən sonra ən uzun zəncirdəki karbon atomlarının sayına uyğun gələn alkanın adının sonuna "turşusu" sözü əlavə olunur. Məsələn,

$^{3}CH_3-^{2}\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-^{1}COOH$ — 2-metil propan turşusu

$^{4}CH_3-^{3}\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-^{2}CH_2-^{1}COOH$ — 3-metil butan turşusu

Doymuş birəsaslı karbon turşularının homoloji sırasının bəzi nümayəndələrinin adları.

Karbon turşusu	***Tarixi (və ya trivial adı)***	***Səmərəli adı***	***Beynəlxalq nomenklatura ilə adı***
$HCOOH$	Qarışqa (formiat) turşusu	----------	Metan turşusu
CH_3COOH	Asetat turşusu	Sirkə turşusu	Etan turşusu
C_2H_5COOH	Propion turşusu	Metilsirkə turşusu	Propan turşusu
C_3H_7COOH	Yağ turşusu	Etilsirkə turşusu	Butan turşusu
C_4H_9COOH	Valerian turşusu	n-propil sirkə turşusu	Pentan turşusu
$C_5H_{11}COOH$	Kapron turşusu	n-butil sirkə turşusu	Heksan turşusu
$C_6H_{13}COOH$	Enant turşusu		Heptan turşusu
$C_{15}H_{31}COOH$	Palmitin turşusu		Heksadekan turşusu
$C_{17}H_{35}COOH$	Stearin turşusu		Oktadekan turşusu

Alınma üsulları.

1. Üzvi karbon turşularının duzlarına daha qüvvətli turşularla təsir etməklə (bu reaksiyalarda H_2SO_4, HNO_3, HCl, HBr, HJ və s. turşular götürmək olar).

$$2R\text{-}COONa + H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + 2R\text{-}COOH$$

R ⇒ CH_3, C_2H_5, C_3H_7 və s. alkil radikalı ola bilər. s

Məsələn, $2C_2H_5\text{-}COONa + H_2SO_4 \longrightarrow 2C_2H_5COOH + Na_2SO_4$

2. Alkanların hava oksigeni ilə katalitik oksidləşməsi:

$$2CH_4 + 3O_2 \xrightarrow{t,kat} 2HCOOH + 2H_2O$$

$$2C_{36}H_{74} + 5O_2 \xrightarrow{t,kat} 4\ C_{17}H_{35}COOH + 2H_2O$$

$$2C_4H_{10} + 5O_2 \xrightarrow{t,kat} 4\ CH_3COOH + 2H_2O$$

3. Etil spirtinin bakteriya (sirkə göbələyi) iştirakı ilə hava oksigeni ilə oksidləşməsi. $CH_3\text{-}CH_2\text{-}OH + O_2 \xrightarrow{bakteriya} CH_3COOH + H_2O$

4. Yağların hidrolizi ilə (turş və ya qələvi mühitdə) ali karbon turşularının alınması.

Yuxarıda verilmiş 2, 3, 4-cü üsullar karbon turşularının sənayedə alınması üsullarıdır. Laboratoriyada karbon turşularını həm birinci, həm də aşağıdakı üsullarla alırlar.

5. Birli spirtlərin CuO və ya $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$ ilə oksidləşməsiylə alınan aldehidlərin $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$ ilə oksidləşməsi:

$$R\text{-}CH_2OH + CuO \xrightarrow{t} RCHO + Cu + H_2O$$

$$RCHO + [O] \xrightarrow{KMnO_4} RCOOH$$

$$R\text{-}CH_2OH + [O] \xrightarrow{KMnO_4} RCHO + H_2O$$

$$RCHO + [O] \xrightarrow{KMnO_4} RCOOH$$

6. Mürəkkəb efirlərin və üzvi turşu anhidridlərinin hidrolizi

$$\underset{\text{mürəkkəb efir}}{R\text{-}COOR_1} \xrightleftharpoons{+H_2O\ (H^+)} R\text{-}COOH + R_1\text{-}OH$$

Qələvi mühitdə hidrolizi apardıqda turşunun duzu alınır və ona da qüvvətli turşu ilə təsir etməklə üzvi karbon turşusunu alırlar.

$$R\text{-}COOR_1 + KOH \xrightarrow[-R_1OH]{} R\text{-}COOK + HCl \xrightarrow[-KCl]{} R\text{-}COOH$$

$$(RCO)_2O + H_2O \longrightarrow 2R\text{-}COOH$$

Məsələn, $\underset{\text{sirkə anhidridi}}{(CH_3CO)_2O} + H_2O \longrightarrow \underset{\text{sirkə turşusu}}{2CH_3COOH}$

7. Oksosintez reaksiyaları ilə sənayedə karbon-monooksidin müvafiq maddələrlə yüksək təzyiq və temperaturda katalizator iştirakı ilə qarşılıqlı təsirdən karbon turşuları alınır. CO-nun birli spirtlərlə qarşılıqlı təsirindən birbaşa turşu, qələvilərlə qarşılıqlı təsirindən isə qarışqa turşusunun duzu alınır.

$$R\text{-}OH + CO \xrightarrow{Ni(CO_4),t,p} R\text{-}COOH$$

Məsələn, $CH_3OH + CO \xrightarrow{t,p,kat} CH_3COOH$

$$CO + NaOH \xrightarrow{t,p} HCOONa + H_2SO_4 \xrightarrow[-Na_2SO_4]{} HCOOH$$

8. Üzvi karbon turşularının laboratoriyada mühüm alınma üsullarından biri aldehidlərin gümüş (I) oksidin ammonyakda məhlulu və ya təzə hazırlanmış $Cu(OH)_2$ ilə oksidləşməsi reaksiyalarıdır.

$$RCHO + Ag_2O \xrightarrow{t,NH_3} RCOOH + 2Ag\downarrow$$

$$RCHO + [O] \xrightarrow{KMnO_4} RCOOH$$

$$RCHO + 2Cu(OH)_2 \xrightarrow{t} RCOOH + Cu_2O + 2H_2O$$

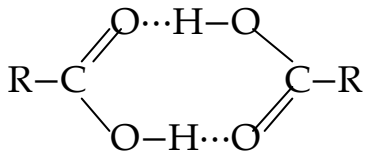
Karbon turşularının alınma üsullarının təhlili göstərir ki, onların karbon skeleti saxlanılmaqla, karbohidrogenlərin tədricən oksidləşməsi məhsulu kimi baxmaq olar. Məsələn,

$$H_3C\text{-}CH_3 \xrightarrow{[O]} CH_3\text{-}CH_2OH \xrightarrow{[O]} CH_3CHO \xrightarrow{[O]} CH_3COOH$$

Təbiətdə tapılması. Qarışqa turşusu qarışqalarda, gicitkəndə və küknarın iynə yarpaqlarında olur. Gicitkənin yandırması qarışqa turşusunun qıcıqlandırıcı təsirinin nəticəsidir. Yağ turşusu (butan turşusu) qaxsımış yağın tərkibində, valerian turşusu (pentan turşusu) valerian bitkisinin köklərində olur. Karbon turşularının bəziləri maddələr mübadiləsi prosesində xeyli miqdarda alınır və sərf olunur. Məsələn, gün ərzində insan orqanizmində 40 q sirkə turşusu alınır.

Süd turşusu $CH_3\text{-}CHOH\text{-}COOH$ ($C_3H_6O_3$) südün, kələmin turşuması, yemlərin siloslaşdırılması zamanı xeyli miqdarda əmələ gəlir. O, əla konservantdır.

Fiziki xassələri. Doymuş birəsaslı karbon turşularının homoloji sırasının ilk doqquz nümayəndəsi ($HCOOH \div C_8H_{17}COOH$) adi şəraitdə kəskin iyli mayedir. $C_9H_{19}COOH$-dan başlayaraq sonrakılar bərk və iysiz maddələrdir. $HCOOH$, CH_3COOH və C_2H_5COOH karbon turşuları suda istənilən nisbətdə həll olur. Nisbi molekul kütləsi artdıqca suda həll olması azalır. Bərk halda olan ali turşular suda həll olmurlar. Molekul kütləsi artdıqca onların ərimə və qaynama temperaturları artır. Turşu molekulları arasında hidrogen rabitəsi yarandığından onlar adi şəraitdə əsasən dimer halında olur.



Qarışqa turşusu hətta buxar halında dimer formasını saxlayır. Sirkə turşusunun buxarlarında isə dimer qismən parçalanaraq monomer hala keçir. Karbon turşularında hidrogen rabitəsi spirtlərinkindən daha qüvvətli olduğundan, onların qaynama temperaturu eyni sayda karbon atomu olan spirtin qaynama temperaturundan yüksək olur.

Kimyəvi xassələri. Doymuş birəsaslı karbon turşuları zəif turşulardır, onların arasında qarışqa turşusu nisbətən qüvvətli turşudur. Qeyri-üzvi turşular kimi üzvi turşular da metalların aktivlik sırasında hidrogenə qədər olan metallarla, əsasi və amfoter oksidlərlə, əsaslar və karbonat turşusunun duzları, eləcə də daha zəif uçucu turşuların duzları ilə qarşılıqlı təsirdə olur. Məsələn,

$$2CH_3COOH + Ca \longrightarrow (CH_3COO)_2Ca\downarrow + H_2\uparrow$$

$$2CH_3COOH + MgO \longrightarrow (CH_3COO)_2Mg + H_2O$$

$$2CH_3COOH + ZnO \longrightarrow (CH_3COO)_2Zn + H_2O$$

$$CH_3COOH + NaOH \longrightarrow CH_3COONa + H_2O$$

$$CH_3COOH + NH_3 \longrightarrow CH_3COONH_4$$

$$2CH_3COOH + Na_2CO_3 \longrightarrow 2CH_3COONa + CO_2\uparrow + H_2O$$

$$2CH_3COOH + CaCO_3 \longrightarrow (CH_3COO)_2Ca + CO_2\uparrow + H_2O$$

Karbon turşuları su uducu maddələrin iştirakı ilə anhidridlər əmələ gətirir.

$$2CH_3COOH \xrightarrow{P_2O_5} (CH_3CO)_2O + H_2O$$

Karbon turşularının səciyyəvi xüsusiyyətlərindən biri onların spirtlərlə qarşılıqlı təsirdə olub, mürəkkəb efir əmələ gətirməsidir. Bu reaksiyalara efirləşmə reaksiyaları deyilir.

$$R{-}COOH + HO{-}R \xrightarrow{H_2SO_4, t} RCOOR + H_2O$$

Mürəkkəb efir əmələ gələrkən hidroksil qrupu turşudan, hidrogen atomu isə spirtdən qopur. $CH_3{-}COOH + HO{-}CH_3 \xrightarrow{H_2SO_4, t} CH_3COOCH_3 + H_2O$

Üzvi karbon turşularında təkcə -COOH qrupu deyil, karbohidrogen radikalı da çevrilməyə məruz qala bilir. Molekulda atom və atom qruplarının qarşılıqlı təsiri mövcud olduğundan -COOH qrupu ona bilavasitə birləşmiş karbon atomuna (α-karbon atomu) daha çox təsir edir. Buna görə də halogenləşmə zamanı ilk növbədə α-karbon atomundakı hidrogen atomu halogenlə əvəz olunur. Məsələn, $R{-}CH_2{-}COOH + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} R{-}CHCl{-}COOH + HCl$

$$CH_3{-}COOH + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} CH_2Cl{-}COOH + HCl$$

$$CH_3-CH_2-COOH + Br_2 \xrightarrow{t,kat} CH_3-CHBr-COOH + HBr$$

Doymuş birəsaslı karbon turşularının hidrogenləşməsi nəticəsində doymuş biratomlu spirt alınır.

$$R-COOH + 2H_2 \longrightarrow R-CH_2-OH + H_2O$$

Bütün birəsaslı doymuş karbon turşularından fərqli olaraq qarışqa turşusunda karboksil qrupu (-COOH) karbon atomu ilə deyil, bilavasitə hidrogen atomu ilə birləşmişdir. Buna görə də qarışqa turşusu digər karbon turşularının daxil olduğu kimyəvi reaksiyalarla yanaşı, bu turşuların daxil olmadığı reaksiyalara da daxil olur. Quruluşuna görə qarışqa turşusu və onun duzlarında həm aldehid, həm də karboksil (turşu) qrupu var. Ona görə də qarışqa turşusu, turşu xassəsi göstərməklə yanaşı, aldehid xassəsi də göstərir. Aldehidlər kimi o və onun duzları «gümüş-güzgü» reaksiyasına daxil olur və $Cu(OH)_2$ ilə oksidləşir.

$$HCOOH + Ag_2O \xrightarrow{NH_3,t} H_2O + CO_2\uparrow + 2Ag\downarrow$$

$$HCOOH + 2Cu(OH)_2 \xrightarrow{t} 3H_2O + CO_2\uparrow + Cu_2O\downarrow$$

$$HCOONa + Ag_2O \xrightarrow{NH_3,t} NaHCO_3 + 2Ag\downarrow$$

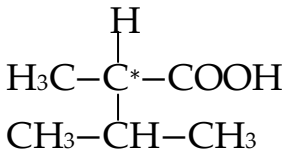
$$HCOONa + 2Cu(OH)_2 \xrightarrow{t} NaHCO_3 + 2H_2O + Cu_2O\downarrow$$

Qatı H_2SO_4-ün iştirakı ilə qarışqa turşusunu qızdırdıqda dehidratlaşır. CO və H_2O əmələ gəlir.

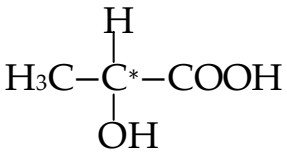
$$HCOOH \xrightarrow{H_2SO_{4(qatı)},t} CO + H_2O$$

Doymuş birəsaslı karbon turşuları üçün quruluş (karbohidrogen radikalının şaxələnməsinə görə), optiki və siniflərarası izomerlik xarakterikdir. Doymuş birəsaslı karbon turşularında quruluş izomerliyi (sinifdaxili) butan turşusundan (yağ turşusundan) başlayır.

Molekulunda asimmetrik karbon atomu olan doymuş birəsaslı karbon turşuları optiki aktiv olub optiki izomerlik əmələ gətirir. Asimmetrik karbon atomu olan (optiki aktiv) doymuş birəsaslı karbon turşuları.



2,3-dimetil butan turşusu



süd turşusu

Doymuş birəsaslı karbon turşuları doymuş mürəkkəb efirlərlə siniflərarası izomerlik əmələ gətirir, çünki hər ikisi eyni ümumi formula malikdir. Məsələn;

CH_3COOH (sirkə turşusu) və $HCOOCH_3$ (metil formiat)

CH_3CH_2COOH (propion turşusu) və CH_3COOCH_3 (metilasetat), $HCOOC_2H_5$ (etilformiat)

Tətbiqi. Qarışqa turşusu sənayedə güclü reduksiyaedici kimi tətbiq edilir. Onun spirtdə 1,25%-li məhlulu (qarışqa spirti) tibbdə tətbiq edilir. Qarışqa turşusunun mürəkkəb efirlərindən həlledicilər və ətirli maddələr kimi istifadə olunur. Qarışqa turşusundan arıları məhv edən gənələrə (Varroa) qarşı mübarizədə istifadə edilir. Qarışqa turşusundan yeyinti sənayesində dezinfeksiyaedici və konservləşdirici kimi, toxuculuq sənayesində, parçaların boyanmasında istifadə olunur.

Sirkə turşusu daha böyük əhəmiyyətə malikdir. O, adi şəraitdə xarakterik kəskin iyli, rəngsiz mayedir, +16,6 ℃-dən aşağı temperaturda buza oxşayan kristallar şəklində bərkidiyindən, «buzlu sirkə turşu» adını almışdır. Su ilə istənilən nisbətdə qarışır, 3-9%-li suda məhlulu sirkə (süfrə sirkəsi), 70-80%-li məhlulu isə sirkə esensiyası adı ilə məlumdur.

Sirkə turşusu boyaların (məsələn, indiqo), dərman preparatlarının (məsələn, aspirin), mürəkkəb efirlərin, sirkə anhidridinin, monoxlor sirkə turşusunun və s. sintezi üçün zəruridir. Onun çoxlu miqdarı asetat lifinin, yanmayan kinoplyonkanın (kinolentlərin), ultrabənövşəyi şüaları keçirən üzvi şüşənin istehsalı üçün sərf edilir. Sirkə turşusunun duzlarından - asetatlardan geniş miqyasda istifadə olunur. Qurğuşun (II) asetat, qurğuşun ağ boyağı və tibbdə qurğuşun işlətmə dərmanı hazırlanması üçün, dəmir (III) asetat bitki zərərvericilərinə qarşı mübarizədə, sirkə turşusunun suda 3-9%-li məhlulu konservləşdirici kimi tətbiq edilir. Sirkə turşusundan istifadə olunması ilə alınan bəzi birləşmələr, məsələn, 2,4-dixlor fenoksisirkə turşusunun natrium duzu alaq otları ilə mübarizə vasitəsi olan herbisid kimi tətbiq edilir.

13. İkiəsaslı karbon turşuları, alınması və xassələri. Doymamış birəsaslı karbon turşuları, alınması və xassələri

İkiəsaslı karbon turşuları, alınması və xassələri. İkiəsaslı doymuş turşuların ümumi formulu $C_nH_{2n}(COOH)_2$-dir. Aşağıda ən mühüm ikiəsaslı turşuların nümayəndələri verilmişdir.

HOOC−COOH oksalat (turşəng) turşusu, dietan turşusu

HOOC−CH_2−COOH malon turşusu, dipropan turşusu

HOOC−CH_2−CH_2−COOH kəhrəba turşusu, dibutan turşusu

HOOC−CH_2−CH_2−CH_2−COOH qlutar turşusu, dipentan turşusu

HOOC−CH_2−CH_2−CH_2−CH_2−COOH adipin turşusu, diheksan turşusu

HOOC−$(CH_2)_5$−COOH pimelin turşusu, diheptan turşusu

HOOC−$(CH_2)_6$−COOH mantar turşusu, dioktan turşusu

HOOC−$(CH_2)_7$−COOH azelain turşusu, dinonan turşusu

HOOC−$(CH_2)_8$−COOH sebasin turşusu, didekan turşusu

Alınması. İkiəsaslı turşuların alınma üsulu da birəsaslılarda olduğu kimidir.

1. Birli qlikolların oksidləşməsindən ikiəsaslı dikarbon turşusu alınır:

$$HO(CH_2)_4OH \xrightarrow{[O]} HOCH_2CH_2COOH \xrightarrow{[O]} HOOC-CH_2-CH_2-COOH$$

2. İkiəsaslı doymuş turşular dinitrilllərin hidrolizinin məhsuludur.

$$H_2C=CH_2 + Cl_2 \longrightarrow ClCH_2CH_2Cl + 2KCN \xrightarrow[-2KCl]{} NCCH_2CH_2CN + 4H_2O \longrightarrow$$
$$\longrightarrow HOOC-CH_2-CH_2-COOH$$

3. Oksiturşuların oksidləşməsi də ikiəsaslı turşuları verir:

$$HOCH_2CH_2COOH \xrightarrow{[O]} OHC-CH_2-COOH \xrightarrow{[O]} HOOC-CH_2-COOH$$

Fiziki və kimyəvi xassələri. İkiəsaslı turşular rəngsiz kristallik maddələr olub, suda yaxşı həll olur. Birəsaslı turşular kimi cüt saylı karbonları olan ikiəsaslı turşuların ərimə və qaynama temperaturu tək saylı karbonları olan ikiəsaslı turşulara nisbətən yüksəkdir. Məsələn, adipin turşusu 153°C-də əridiyi halda, qlutar və pimelin turşuları 97,5 və 105,5°C-də əriyir. İkiəsaslı turşular birəsaslı karbon turşularına nisbətən daha güclü turşulardır. Bu onunla izah edilir ki, karboksil qrupları bir-birinə qarşılıqlı təsir edir və hidrogenin dissosiasiyanı asanlaşdırır: $HOOC-COOH \longleftrightarrow HOOC-COO^- + H^+$

İkiəsaslı karbon turşuları da karbon turşusu kimi tam və qeyri-tam törəmələr əmələ gətirir. Məsələn, malon turşusu dietil efiri ilə yanaşı malon turşusunun monoetil efirini verir: $C_2H_5OOC-CH_2-COOC_2H_5$, $C_2H_5OOC-CH_2-COOH$

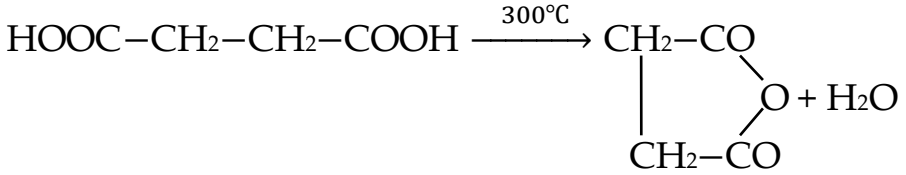
Bunlarla yanaşı ikiəsaslı turşular xüsusi xassələr də göstərirlər:

1. Oksalat, malon turşusunun müxtəlif homoloqlarını onların ərimə temperaturundan yüksək temperaturda qızdırdıqda dekarboksilləşməyə məruz qalırlar:

$$HOOC-COOH \longrightarrow HCOOH + CO_2$$

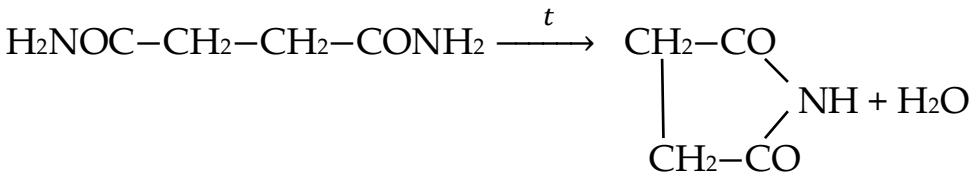
$$HOOC-CH_2-COOH \longrightarrow CH_3COOH + CO_2$$

2. Kəhraba və qlutar turşuları da tsiklik anhidridlər əmələ gətirir. Bunun üçün hər iki turşunu qızdırmaq lazımdır:

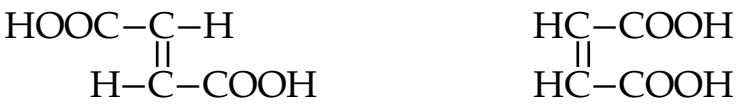


kəhraba anhidridi

Kəhraba turşusunun diamidindən suksinimid alınır:



Doymamış ikiəsaslı turşular. Doymamış ikiəsaslı turşulara eyni kimyəvi quruluşa, lakin müxtəlif fəza konfiqurasiyasında olan fumar və malein turşularını misal göstərmək olar.



fumar turşusu — malein turşusu

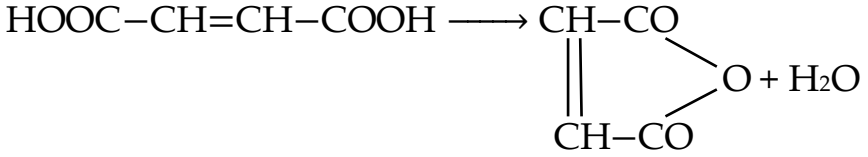
trans-forma — *sis*-forma

Hər iki turşunu alma turşusunu qızdırmaqla almaq olur.

$$HOOC-CH_2-CH(OH)-COOH \xrightarrow[-H_2O]{} HOOC-CH=CH-COOH$$

Temperaturdan asılı olaraq bu və ya digər turşu alınır. Alma turşusunu yavaş-yavaş və ehtiyatla qızdırdıqda malein turşusu alınır. Fumar turşusu bəzi bitkilərdə, o cümlədən badımcanda tapılmışdır. Onun adı da badımcanın latınca adından (fumaria) götürülmüşdür. Malein turşusu sənayedə benzolun və naftalinin katalitik oksidləşməsindən alınır. Hər iki turşu karboksil qruplarının hesabına duz, mürəkkəb efir, amid və digər turşuya xarakter törəmələr əmələ

gətirir. Lakin fumar turşusu tsiklik anhidrid əmələ gətirmir. Malein turşusu isə çox asanlıqla malein anhidridinə çevrilir:



Doymamış birəsaslı karbon turşuları, alınması və xassələri. Doymamış birəsaslı karbon turşularının ümumi formulu $C_nH_{2n-1}COOH$ kimi ifadə olunur. Tərkibində bir üçqat və iki ikiqat rabitə olan turşuların ümumi formulu $C_nH_{2n-3}COOH$ şəklindədir. Doymamış turşulara aşağıdakıları misal göstərmək olar:

$CH_2{=}CH{-}COOH$ akril turşusu, propen turşusu

$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}COOH$ vinil sirkə turşusu, 3-buten turşusu

$CH_3{-}CH{=}CH{-}COOH$ kroton turşusu, 2-buten turşusu

$CH_3{-}(CH_2)_7{-}CH{=}CH{-}(CH_2)_7{-}COOH$ olein turşusu

$HC{\equiv}C{-}COOH$ propiol turşusu, propin turşusu

$CH_3{-}C{\equiv}C{-}COOH$ tetrol turşusu, 2-butin turşusu

$CH_3{-}(CH_2)_4{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}(CH_2)_7{-}COOH$

($C_{17}H_{31}COOH$) linol turşusu

$CH_3{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}(CH_2)_7{-}COOH$

($C_{17}H_{29}COOH$) linolen turşusu

Alınması.

1. Doymamış vinilsirkə turşusunun alınmasında propilendən istifadə edilir.

$$CH_3{-}CH{=}CH_2 + Cl_2 \xrightarrow{450°C} CH_2{=}CH{-}CH_2Cl + HCl$$

$$CH_2{=}CH{-}CH_2Cl + KCN \longrightarrow CH_2{=}CH{-}CH_2CN + KCl$$

$$CH_2{=}CH{-}CH_2CN + 2H_2O \xrightarrow{hidroliz} CH_2{=}CH{-}CH_2COOH + NH_3$$

2. Doymuş karbon turşusunun halogenli törəməsindən akril turşusu alınır:

$$BrCH_2CH_2COOH + 2KOH \longrightarrow KBr + H_2O + CH_2{=}CH{-}COOK$$

Metakril turşusu 2-oksi 2-metil propan turşusundan alınır:

$$(CH_3)_2C(OH){-}COOH + [H]^+ \xrightarrow[-H_2O]{} CH_2{=}C(CH_3)COOH$$

Fiziki və kimyəvi xassələri. Doymamış bir əsaslı turşular doymuş turşulara nisbətən yüksək sıxlığa və dissosiasiya sabitinə malikdir.

Doymamış turşular karboksil qrupuna xarakter reaksiyalara daxil olmaqla yanaşı, etilen sırası karbohidrogenlərə xas olan birləşmə, oksidləşmə və

polimerləşmə reaksiyalarına da daxil olur. Onlar hidrogen halogenidlərlə Markovnikov qaydasının əksinə birləşmə reaksiyasına girir:

$$CH_2{=}CH{-}COOH + HBr \longrightarrow Br{-}CH_2{-}CH{=}C(OH)_2 \longrightarrow BrCH_2CH_2COOH$$

Akril turşusu uyğun olefinə nisbətən asan polimerləşir.

Kroton turşusunun iki fəza izomeri məlumdur. *Trans*-formada olan izomer daha sabitdir. *Sis*-izomer isə qeyri-stabildir.

trans-forma *sis*-forma

Azacıq yodun və ya bromun iştirakı ilə, günəş işığının təsirindən qeyri-stabil forma stabil formaya keçir.

Doymamış turşular içərisində ən mühüm əhəmiyyət kəsb edəni olein turşusudur. Uzun müddət qaldıqda və ya nitrit turşusu ilə çalxaladıqda *sis*-forma — *olein* turşusu *trans*-formaya — *elaidin* turşusuna keçir:

sis -forma *trans* -forma

olein turşusu elaidin turşusu

14. Alifatik aminlər, təsnifatı, izomerliyi, nomenklaturası, alınması, xassələri və tətbiqi. Alifatik nitrobirləşmələr, alınması, xassələri və tətbiqi

Aminlər, nitrobirləşmələr, əsasən nitrat turşusunun və ammonyakın üzvi törəmələridir. Nitrat turşusunun $HO–NO_2$ hidroksil qrupunu alkillərlə əvəz etdikdə nitrobirləşmələr RNO_2, hidrogeni alkillərlə əvəz etdikdə nitrat esterləri $RONO_2$ alınır. Tərkibində azot olan üzvi birləşmələrə azot-üzvi birləşmələr deyilir. Bunlar çoxlu miqdarda homoloji sıralar təşkil edir. Azot-üzvi birləşmələrin xüsusi nəzəri və praktiki əhəmiyyəti olan sinifləri aşağıdakılardır:

1) Nitrat turşusunun törəmələri, $R – NO_2$ nitrobirləşmələr.

2) Ammonyakın törəmələri, birli $R – NH_2$, ikili R_2NH və üçlü aminlər R_3N.

3) Hidrogen-sianid və hidrogen-izosianid turşularının törəmələri R – CN nitrillər və R – NC izonitrillər.

Alifatik nitrobirləşmələr. Nitrobirləşmələr $–NO_2$ qrupu ilə xarakterizə olunur və karbohidrogenlərin hidrogen atomunu nitro qrupla əvəz etdikdə alınır:

CH_4 $CH_3–NO_2$ nitrometan

$CH_3–CH_3$ $CH_3–CH_2–NO_2$ nitroetan

$CH_3–CH_2–CH_3$ $CH_3–CH_2–CH_2–NO_2$ birli nitropropan

$CH_3–\underset{\underset{NO_2}{|}}{C}H–CH_3$ ikili nitropropan

Nitrobirləşmələrin izomerlərinin sayı müvafiq spirtlərin izomerlərinin sayına bərabər olur. Nitrobirləşmələr nitrit esterləri ilə izomer maddələr olub, onlardan azotun valentliyinə və radikalın vəziyyətinə görə fərqlənir. Nitrobirləşmələrdə karbohidrogen radikalı bilavasitə olaraq azotla birləşmişdir. Nitrit esterlərində isə karbohidrogen radikalı oksigen atomu vasitəsilə üçvalentli azot atomu ilə birləşmişdir.

$CH_3–NO_2$ nitrometan $CH_3–O–N=O$ metilnitrit esteri

Bu birləşmələr xassəcə də bir-birindən kəskin surətdə fərqlənir. Məsələn, nitroetan 114^0C-də qaynayan, sudan ağır, zəif badam iyli maye, etil nitrit isə 17^0Cdə qaynayan, sudan yüngül, məstedici alma iyli zəhərli qazdır. Nitroetan reduksiya olunduqda aminə $C_2H_5NH_2$ çevrilir. Etilnitrit isə həmin şəraitdə amin əmələ gətirmir, azota və spirtə çevrilir. Etilnitrit və amilnitritin buxarları ürəkdöyünməni artırır, qan damarlarını genişləndirir və bu məqsədlə təbabətdə işlədilir.

Bunların hər ikisi, etilyodidə nitrit duzlarının təsiri ilə alına bilir. Bu zaman reaksiya üçün KNO_2 götürülmüş isə, əsasən etilnitrit alınır:

$$C_2H_5J + KONO \rightarrow KJ + C_2H_5ONO$$

Gümüş-nitrit götürüldükdə etilnitritlə bərabər nitroetan da alınır. Bunun səbəbini, gümüş nitritin Ag–O–N=O və $AgNO_2$ kimi iki cür müxtəlif quruluşlu olması ilə izah etmək olardı ki, bunların da biri nitroetan, digəri isə etilnitrit əmələ gətirə bilərdi. Ancaq bu fikir düzgün deyildir, çünki müxtəlif halogenidlərə (üçlü $C_5H_{11}J$ və ya izobutilyodid) $AgNO_2$ ilə təsir etdikdə, müxtəlif miqdarda nitrobirləşmələr əmələ gəlir. Ona görə də $AgNO_2$ üçün nitrit turşusunun başqa duzları kimi Ag–O–N=O quruluşunu qəbul etmək lazım gəlir. Gümüş-nitrit duzu ilə etilyodiddən nitroetan və etilnitritin əmələ gəlməsini aşağıdakı reaksiyalarla izah edirlər:

$$C_2H_5J + Ag–O–N=O \rightarrow AgJ + C_2H_5ONO$$

$$C_2H_5J + Ag–O–N=O \rightarrow Ag–O–N=O \rightarrow AgJ + C_2H_5NO_2$$

$$\begin{array}{c} / \ \backslash \\ J \quad C_2H_5 \end{array}$$

Nitrat turşusu doymuş karbohidrogenlərə duru məhlul halında, 100^0C-də, təzyiq altında qızdırıldıqda təsir edir və nəticədə nitrobirləşmələr əmələ gəlir:

$$C_6H_{14} + HONO_2 \rightarrow H_2O + C_6H_{13}NO_2$$

M.İ.Konovalov (1889-cu il) nitrolaşma reaksiyasını doymuş karbohidrogenlərə tətbiq etdiyi üçün bu reaksiya Konovalov reaksiyası adlanır. Nitrobirləşmələrdə N və O arasında olan rabitələr semipolyar və ya yarımpolyar rabitə adlanır.

Nitrobirləşmələrin fiziki xassələri.

Nitrometan 102^0C-də, nitroetan 114^0C-də, nitropropan 132^0C-də qaynayan mayelərdir. Çoxkarbonlu nitrobirləşmələr daha yüksək temperaturda qaynayır. Bu birləşmələr sudan ağırdır, bunların molekul kütləsi artdıqca, xüsusi çəkiləri azalır. Çoxkarbonlu nitrobirləşmələr sudan yüngül olur. Nitrometan suda yaxşı, başqa nitrobirləşmələr isə pis həll olur.

Nitrobirləşmələrin kimyəvi xassələri.

1. Birli və ikili nitrobirləşmələr qələvi məhlullarda həll olur və suda həll olan duzlar əmələ gətirir. Ancaq bu duzlardan turşuların təsiri ilə müvafiq nitroturşular almaq mümkün olmur, bu zaman yenə əvvəlki nitrobirləşmələr alınır. Başqa xassələrinə görə nitrobirləşmələr, kimyəvi cəhətdən tamamilə neytral maddələrdir. Öz-özlüyündə neytral birləşmənin qələvilər və ya turşularla duz əmələ gətirə bilməsi hadisəsinə psevdomerlik və bu cür maddələrə psevdomer maddələr deyirlər.

Nitrobirləşmələrdə psevdomerlik hadisəsi onların qələvi təsiri ilə əvvəlcə psevdoturşuya çevrilməsi, sonra duz alınması ilə izah olunur. Reaksiya aşağıdakı tənliklə gedir:

$$CH_3{-}CH_2NO_2 + NaOH \rightarrow CH_3{-}CH{=}N\begin{matrix}O\\OH\end{matrix} + NaOH \rightarrow CH{-}CH{=}N\begin{matrix}O\\ONa\end{matrix} + H_2O$$

2. Nitrobirləşmələri reduksiya etdikdə birli aminlər alınır:

$$CH_3{-}CH_2{-}NO_2 + 6H \rightarrow CH_3{-}CH_2{-}NH_2 + 2H_2O$$

3. Birli, ikili və üçlü nitrobirləşmələrin nitrit turşusu ilə reaksiyası müxtəlif nəticələr verir:

a) Birli nitrobirləşmələrə nitrit turşusu ilə təsir etdikdə nitrol turşuları alınır:

$$CH_3{-}CH_2{-}CH_2NO_2 + HONO \rightarrow CH_3{-}CH_2{-}C\begin{matrix}{=}NOH\\NO_2\end{matrix} + H_2O$$

Bu turşular qələvi məhlulda qırmızı rəngə boyanır.

b) İkili nitrobirləşmələr nitrit turşusunun təsiri ilə psevdonitrol əmələ gətirir:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>CH{-}NO_2 + HONO \rightarrow H_2O + \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>C\begin{matrix}NO\\NO_2\end{matrix}$$

Psevdonitrol üzvi həlledicilərdə firuzə rəngli olur.

c) Üçlü nitrobirləşmələrə nitrit turşusu təsir etmir. Nitrobirləşmələrdən nitrometan, nitroetan, nitropropan və nitrobutanların sənayedə istehsalı bir tərəfdən, neft qazlarının emalı ilə, digər tərəfdən, çoxlu miqdarda azot turşusunun istifadəsi ilə əlaqədar olaraq inkişaf etmişdir. Nitrobirləşmələrin alınması üçün ən əlverişli üsul nitrolaşma reaksiyasıdır. Bu reaksiya aromatik karbohidrogenlərə qatı nitrat və sulfat turşularının təsiri ilə başa gətirilir və yaxşı nəticə verir. Doymuş karbohidrogenləri bu üsulla nitrobirləşmələrə çevirmək olmur, çünki adi istilikdə doymuş karbohidrogenlər qatı azot turşusu ilə reaksiyaya girmir.

Alifatik nitrobirləşmələr almaq üçün doymuş karbohidrogenlərə 100^0C-də duru azot turşusu ilə təsir etmək lazımdır (Konovalov reaksiyası). Bu reaksiya ancaq üçlü, qismən də ikli karbonu olan karbohidrogenlər üçün yaxşı nəticə verir. Sənayedə əsasən doymuş karbohidrogenləri nitrolaşdırmaq üçün yüksək temperaturdan və qatı azot turşusundan istifadə edirlər. Alınan oksidləşmə məhsullarını ayırır və onları ayrı tətbiq edirlər. Nitrobirləşmələr həlledici kimi və bir çox sintezlər üçün işlənir. Onlardan aminlər, nitrospirtlər, hidroksilamin, üzvi turşular, xlorpikrin (CCl_3NO_2) və başqa maddələr sintez olunur. Bunlardan da partlayıcı maddələr, plastifikator və başqa faydalı kimyəvi birləşmələr almaq üçün istifadə olunur.

Alifatik aminlər. Ammonyakın bir hidrogenini radikalla əvəz etdikdə birli amin $R–NH_2$; iki hidrogenini iki birvalentli radikalla əvəz etdikdə ikili amin R–NH–R; üç hidrogenini üç birvalentli radikalla əvəz etdikdə üçlü amin R_3N alınır. Birli aminlərdən metilamin CH_3NH_2, etilamin $C_2H_5NH_2$, birli propilamin $CH_3–CH_2–CH_2NH2$, ikili propilamin $CH_3–CH(NH_2)–CH_3$ və s. göstərmək olar. Cenevrə adı ilə bunlara aminmetan, aminetan, 1-aminpropan, 2-aminpropan deyirlər. İkili və üçlü aminlər eyniradikallı (sadə ikili və ya üçlü amin) və müxtəlifradikallı (qarışıq amin) ola bilər.

Aminlərin alınması.

1. Nitrobirləşmələri və başqa azotlu birləşmələri reduksiya etdikdə aminlər alınır.

$$C_2H_5NO_2 + 6H \rightarrow C_2H_5NH_2 + 2H_2O$$

2. Alkilhalogenidlərə ammonyakla təsir etməklə də aminlər almaq olar:

$$CH_3J + NH_3 \rightarrow CH_3NH_2 + HJ$$

Burada HJ sərbəst ayrıla bilməyib, amin ilə $CH_3NH_2{\cdot}HJ$ duzu əmələ gətirir. Sərbəst amin almaq üçün amin duzuna yenidən ammonyak və ya NaOH-la təsir etmək lazımdır:

$$CH_3NH_2{\cdot}HJ + NH_3 \rightarrow NH_4J + CH_3NH_2$$

Bu reaksiya zamanı alınan metilamin yenidən alkilhalogenidlə reaksiyaya girərək, aşağıdakı tənliklərlə ikili, üçlü amin və hətta dördəvəzli ammonium törəməsi əmələ gətirə bilər:

$$CH_3NH_2 + CH_3J \rightarrow \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ N\!H \\ | \\ CH_3 \end{array} + HJ$$

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ N\!H \\ | \\ CH_3 \end{array} + CH_3J \rightarrow CH_3–\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ N \\ | \\ CH_3 \end{array} + HJ$$

$$(CH_3)_3N + CH_3J \rightarrow (CH_3)_4NJ$$

Bu üsulla aminlərin alınmasına Hofman üsulu deyilir.

3. Aminlər almaq üçün Hofman daha bir üsul təklif etmişdir ki, bu da turşu amidlərinə brom və qələvinin təsiridir:

$$CH_3CONH_2 + Br_2 + 4KOH \rightarrow CH_3NH_2 + K_2CO_3 + KBr + 2H_2O$$

4. Aminləri almaq üçün təklif olunan ən klassik üsul izosianatların qələvilərin təsirindən parçalanmasıdır:

$$CH_3–N=C=O + 2NaOH \rightarrow CH_3NH_2 + Na_2CO_3$$

Vyürs tərəfindən təklif olunan bu üsulun tarixi əhəmiyyəti vardır.

5. Spirtlərə katalizatorların (ThO_2, Al_2O_3) iştirakı ilə yüksək temperaturda (350^0C-də) ammonyakla təsir etdikdə də aminlər alına bilər:

$$C_5H_{11}OH + NH_3 \rightarrow H_2O + C_5H_{11}NH_2$$

Aminlərin fiziki xassələri. Metilaminlər qazdır, etilamin 17^0C-də, propilamim 47^0C-də qaynayan mayedir. Çoxkarbonlu aminlər daha yüksək dərəcədə qaynayan maye və ya bərk maddələrdir. Azkarbonlu aminlər suda həll olur. Aminlərin molekul kütlələri artdıqca, qaynama dərəcələri yüksəlir və suda həllolma qabiliyyətləri azalır. Sadə aminlər zəif ammonyak iyli, bəziləri balıq iyi ilə qarışıq iyli olur. Çoxkarbonlu ali aminlər iysiz və suda həll olmayan maddələrdir. Aminlərin sulu məhlulları qələvi reaksiyası verir. Onlar su ilə CH_3NH_2OH tipli birləşmələr əmələ gətirir.

Aminlərin kimyəvi xassələri. Kimyəvi cəhətdən aminlər əsas xassəli olub, indiqatorlara təsir edir və turşularla duzlar əmələ gətirir:

$$CH_3NH_2 + HCl \rightarrow CH_3NH_2{\cdot}HCl \text{ metilamin hidroxlorid duzu}$$

Bu duzlar suda asan həll olur. Bunların sulu məhlulları hidroliz olunur və turş reaksiya verir. Aminlər əsaslılıq xassəsinə görə ammonyakdan daha qüvvətlidir. Amin molekulunda alkillərin miqdarının artması ilə onlar daha qüvvətli əsas xassəsi kəsb edir, ikili aminlər müvafiq birli aminlərdən, üçlülər də ikililərdən qüvvətli əsas olur. Dördlü ammonium əsasları şiddətli qələvi xassəyə malik olur.

1. Aminlərə nitrat turşusu ilə təsir etdikdə:

a) birli aminlər birli spirt əmələ gətirir:

$$CH_3{-}CH_2NH_2 + HONO \rightarrow CH_3{-}CH_2OH + N_2 + H_2O$$

b) ikili aminlər nitrozamin əmələ gətirir:

$$CH_3{-}NH{-}CH_3 + HONO \rightarrow H_2O + CH_3{-}\underset{\underset{CH_3}{|}}{N}{-}N{=}O$$

c) üçlü aminlər nitrit turşusu ilə yalnız duzlar əmələ gətirə bilər. Bu reaksiya vasitəsilə birli, ikili və üçlü aminləri bir-birindən fərqləndirirlər.

2. Birli aminlər başqa aminlərdən fərqli olaraq xloroformla qələvi iştirakı ilə reaksiyaya girir və çox pis iyli izonitril əmələ gətirir:

a) $CH_3{-}CH_2NH_2 + CHCl_3 \rightarrow CH_3{-}CH_2NH_3{-}CCl_3$;

b) $CH_3{-}CH_2NH_3{-}CCl_3 + 3KOH \rightarrow 3KCl + 3H_2O + CH_3{-}CH_2{-}CN$

4. Aminləri alkilhalogenidlərin təsiri ilə alkilləşdirib, onları ikili, üçlü aminlərə və dördəvəzli ammonium törəmələrinə çevirmək olur.

5. Aminlərə turşu anhidridləri və ya xloranhidridləri ilə təsir etdikdə onları asilləşdirmək mümkündür.

$$CH_3NH_2 + CH_3{-}COCl \rightarrow HCl + CH_3{-}CO{-}NH{-}CH_3$$

$$(CH_3)_2NH + CH_3COCl \rightarrow HCl + CH_3{-}CO{-}N(CH_3)_2$$

Üçlü aminlər bu reaksiyanı vermir.

15. Metal- və element-üzvi birləşmələrin ümumi xarakteristikası

Fosfor üzvi birləşmələr. Bunların ən sadə nümayəndələri hidrogenfosfid PH_3, törəmələri olan alkilfosfinlər aminlər kimi birli RPH_2, ikili R_2PH və üçlü R_3P ola bilir. Birli və ikili fosfinlər qarışığını almaq üçün 100-150°C-də alkilhalogenidlərə sink oksidinin iştirakı ilə fosfonium yodidlə təsir edirlər.

$$CH_3J + PH_4J + ZnO \longrightarrow CH_3PH_2 + ZnJ_2 + H_2O \text{ metilfosfin}$$

$$2CH_3J + PH_4J + ZnO \longrightarrow (CH_3)_2PH + ZnJ_2 + H_2O + HJ \text{ dimetilfosfin}$$

Üçlü fosfin almaq üçün:

1) fosfonium yodidi 160-180°C-də spirt ilə qızdırırlar.

$$CH_3OH + PH_4J \xrightarrow[-H_2O]{} PH_3 + CH_3J$$

$$3CH_3J + PH_3 \longrightarrow (CH_3)_3P + 3HJ$$

2) fosfor 3-xloridə metal-üzvi birləşmələrlə təsir edirlər.

$$PCl_3 + 3CH_3MgCl \longrightarrow (CH_3)_3P + 3MgCl_2$$

Fosfinlər çox pis iyli zəhərli maddələrdir. Aminlərdən fərqli olaraq fosfinlər əsasi xassəyə malik deyildir. Bunlar indikatorlara təsir etmir, ancaq qüvvətli turşularla duz əmələ gətirir. Tetraalkil fosfonium hidroksid $(CH_3)_4POH$ qələvi xassəyə malik olub, turşularla sabit duzlar əmələ gətirir. Fosfinlər havada çox asan oksidləşir və öz-özünə alovlanıb yana bilir. Birli, ikili və üçlü fosfinlər nitrit turşusu təsirində oksidləşərək müvafiq turşu əmələ gətirir.

$CH_3(OH)_2P{=}O$	$(CH_3)_2(OH)P{=}O$	$(CH_3)_3P{=}O$
metil fosfin turşusu	dimetil fosfin turşusu	trimetil fosfinoksid

Bunlar reduksiya oluna bilməyən, suda həll olan rəngsiz kristal maddələrdir.

Fosfor üzvi birləşmələrin bir çoxları güclü zəhərdir. Zəhərləyici maddə - zarin, güclü insektisid -xlorofos buna misal ola bilər.

$CH_3(F)PO{-}O{-}CH(CH_3)_2$	$CCl_3{-}CH(OH){-}PO{-}(OCH_3)_2$
zarin	xlorofos

Arsen-üzvi birləşmələr. Hidrogen-arsenidin (H_3As) hidrogenlərini alkillərlə əvəz etdikdə birli, ikili və üçlü arsinlər almaq olur. Birli arsinlərdən metilarsin CH_3AsH_2 monometilarsin turşusunun reduksiyası nəticəsində alına bilər.

$$CH_3{-}AsO{-}(OH)_2 + 3H_2 \longrightarrow CH_3AsH_2 + 3H_2O$$

Birli və ikli arsinlər nitrat turşusu ilə oksidləşdikdə alkil arsin turşusu ($CH_3 - AsO - (OH)_2$ və ya metil arsin turşusu) və dialkil arsin turşusu ($(CH_3)_2AsO - (OH)$ və ya dimetilarsin turşusu və ya kokadil turşusu) əmələ

gətirir. Arsin turşuları rəngsiz kristal maddələr olub, suda asan həll olur. Bunlar qüvvətli turşulardır. Qələvilərlə duzlar əmələ gətirir. Arsin turşularının duzları nisbətən az zəhərli maddələrdir. Kokadil turşusu iysiz bərk maddədir. O, turşu olmaqla bərabər eyni zamanda əsasi xassə daşıyır və turşularla duz əmələ gətirə bilir. ($(CH_3)_2AsO_2H \cdot HCl$)

Çox zəhərli olduqları üçün bəzi arsen-üzvi birləşmələr hərbi cəhətdən diqqəti cəlb etmiş və birinci dünya müharibəsi zamanı alınmışdır. Bunlardan metildixlorarsini CH_3AsCl_2, etildixlorarsini $C_2H_5AsCl_2$, xlorvinildixlorarsini $CHCl{=}CHAsCl_2$ və aromatik radikallı difenilxlorarsini $(C_6H_5)_2AsCl$ göstərmək olar. Zəhərli olduqlarına baxmayaraq arsenin bəzi birləşmələri təbabətdə işlənir. Bunların az miqdarı insan orqanizminə yaxşı təsir edir. Bunlar iştah artırmaq, yuxu gətirmək, ağrı kəsmək və bəzi qorxulu xəstəlikləri müalicə etmək üçün əhəmiyyətlidirlər. Arsenli dərmanlardan metil arsin turşusunun natrium duzunu (arrenal) $CH_3{-}AsO{-}(ONa)_2 \cdot 6H_2O$, kokadil natriumu $(CH_3)_2AsO{-}ONa$, aromatik radikallı dioksidiaminarsenbenzolu (salvarsanı) göstərmək olar.

$$H_2N(OH){-}C_6H_3{-}As{=}As{-}C_6H_3(OH)NH_2$$

Silisium-üzvi birləşmələr. Sadə silisium-üzvi birləşmələr silanın SiH_4 hidrogenlərini alkillərlə əvəz etdikdə alına bilər. Silanhalogenidlərə metal-üzvi birləşmələrlə təsir etdikdə silisium-üzvi birləşmələr-alkilsilanlar alınır.

$$SiH_3Cl + CH_3MgCl \longrightarrow CH_3{-}SiH_3 + MgCl_2 \text{ (metil silan)}$$

$$SiH_2Cl_2 + (CH_3)_2Zn \longrightarrow CH_3{-}SiH_2{-}CH_3 + ZnCl_2 \text{ (dimetil silan)}$$

Alkilsilanlardan yalnız tetraalkilsilanlar davamlı maddələrdir, mono-, di- və trialkil silanlar isə asan oksidləşir və yanır. Bunlar qələvilərin təsirindən hidrogen çıxarır və müvafiq oksigenli birləşmələrə çevrilir. Tetraalkilsilanlar silisium 4-xloridə metal-üzvi birləşmələrin təsiri ilə alınır.

$$SiCl_4 + 4CH_3MgCl \longrightarrow (CH_3)_4Si + 4MgCl_2 \text{ (tetrametil silan)}$$

Tetrametil silan 18,7°C-də qaynayan benzin iyli mayedir. Dimetildixlorsilan almaq üçün daha asan üsul 300°C temperaturda metil xloridi mis-silisium xəlitəsi üzərindən buraxmaqdır.

$$2CH_3Cl + Si(Cu) \longrightarrow (CH_3)_2SiCl_2 + Cu$$

Alkil xlor silanlar su ilə asan hidroliz olunur və müvafiq silanollara çevrilir.

$$(CH_3)_3SiCl + H_2O \longrightarrow (CH_3)_3SiOH + HCl \text{ trimetilsilanol}$$

$$(CH_3)_2SiCl_2 + 2H_2O \longrightarrow (CH_3)_2Si(OH)_2 + 2HCl \text{ dimetilsilandiol}$$

$$CH_3SiCl_3 + 3H_2O \longrightarrow CH_3Si(OH)_3 + 3HCl \text{ metilsilantriol}$$

Trimetil silanol asanlıqla su ayırır və heksametil siloksana çevrilir:

$$2(CH_3)_3SiOH \longrightarrow (CH_3)_3Si{-}O{-}Si(CH_3)_3 + H_2O$$

Silandiollar qeyri-sabit bərk maddələrdir. Bunlar asanlıqla su ayıraraq polimer dialkilsiloksanlara çevrilir. Dimetilsilandiol 101 °C -də əriyən kristal maddədir, su ayıraraq aşağıdakı quruluşda polidimetil siloksana çevrilir.

$$n(CH_3)_2Si(OH)_2 \longrightarrow HO{-}\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{Si}}{-}O\left({-}\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{Si}}{-}O{-}\right)_n{-}\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{Si}}{-}OH$$

Polimerlərdə Si-un miqdarının artması onların istiliyə davamlılığını, radikalın böyüməsi isə onların özlülüyünü, elastikliyi və möhkəmliyini artırır.

Metal-üzvi birləşmələr. Metal üzvi birləşmələrdə metal atomu, vasitəsiz olaraq radikallarla birləşmişdir. Duz, alkoqolyat və bu kimi metal atomu oksigen vasitəsilə radikala birləşən üzvi maddələr, metal-üzvi birləşmə hesab olunmur. Metal-üzvi birləşmələr xalis və qarışıq ola bilər. Əgər metal bütün valentliklərini alkillərlə birləşməyə sərf etmişsə, ona xalis metal-üzvi birləşmə deyilir. Birləşmədə metal atomu öz valentliyinin (iki və çox valentli metallar üçün) yalnız bir qismini alkillərlə, qalan valentliklərini halogen və ya turşu qalığı ilə birləşməyə sərf etmişsə, ona qarışıq metal üzvi birləşmə deyilir.

Məsələn, dimetil maqnezium $(CH_3)_2Mg$ xalis metal üzvi birləşmə, metil maqnezium-xlorid CH_3MgCl isə qarışıq metal-üzvi birləşmədir. Metal-üzvi birləşmələri almaq üçün aşağıdakı üsullardan istifadə edirlər.

1. halogen alkillərə metalların təsiri

$$2CH_3J + 2Zn \longrightarrow ZnJ_2 + (CH_3)_2Zn$$

$$C_2H_5Br + Mg \longrightarrow C_2H_5MgBr$$

2. civə-üzvi birləşmələrə metalların təsiri

$$(CH_3)_2Hg + 2Na \longrightarrow Hg + 2CH_3Na$$

3. sink-üzvi birləşmələrə və ya maqnezium-halogen üzvi birləşmələrə $PbCl_2$ və $HgCl_2$-nin təsiri

$$2(CH_3)_2Zn + PbCl_2 \longrightarrow (CH_3)_4Pb + 2ZnCl_2 + Pb$$

$$2CH_3MgCl + HgCl_2 \longrightarrow (CH_3)_2Hg + 2MgCl_2$$

Metal üzvi birləşmələrin çoxu maye olub, bəziləri bərk maddələrdir. Metal-üzvi birləşmələrin çoxu (Na, K, Zn və başqa metal-üzvi birləşmələr) asan

oksidləşərək, havada öz-özünə alovlanır, bəziləri isə oksidləşməyə qarşı davamlıdır (Hg). Bəziləri rütubətə çox həssas (Mg, Zn, Na və s.) bəziləri isə suya davamlıdır (Hg, Pb). Civə və qurğuşunun üzvi birləşmələri zəhərlidir. Ümumiyyətlə, metal-üzvi birləşmələr möhkəm kimyəvi birləşmələr deyildir. Buna baxmayaraq onları havadan, rütubətdən qorumaq şərti ilə, bağlı qablarda uzun müddət saxlamaq olur. Bir çoxları parçalanmayaraq distillə oluna bilir.

Kimyəvi cəhətdən ən aktiv metal-üzvi birləşmələr, birinci qrup metal (Na, K, Li) üzvi birləşmələri, ən passivləri isə civənin üzvi birləşmələridir. Metal-üzvi birləşmələr asanlıqla kimyəvi reaksiyalara girir. Bir çox başqa üzvi birləşmələrin laboratoriyalarda sintez olunması üçün işlədilir.

Metal-üzvi birləşmələrin əhəmiyyətli kimyəvi reaksiyalarına misal olaraq qarışıq maqnezium-üzvi birləşmələrin aşağıdakı kimyəvi çevrilmələrini göstərmək olar.

1. Metal-üzvi birləşmələrin çoxu aktiv hidrogen atomuna malik birləşmələrlə (su, spirt, turşu, amin və s.) doymuş karbohidrogenlər əmələ gətirir.

$$CH_3MgBr + CH_3OH \longrightarrow CH_4 + CH_3OMgBr$$

2. Alkilhalogenidlərlə onlar doymuş karbohidrogenlər verir.

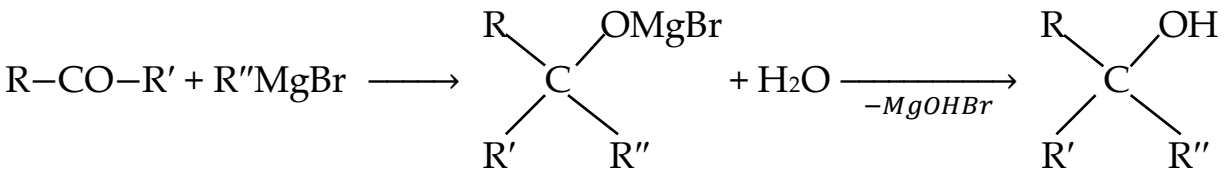
$$RMgBr + R'Br \longrightarrow R{-}R' + MgBr_2$$

3. Elektromənfi elementlərin halogenidləri ilə qarşılıqlı təsirdə həmin elementlərin üzvi birləşmələrinə çevrilir.

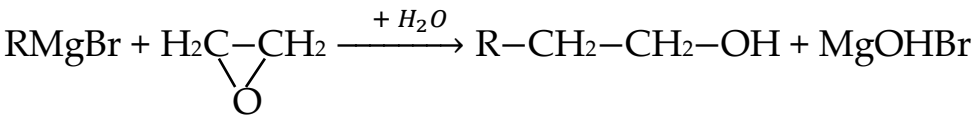
$$3RMgCl + PCl_3 \longrightarrow R_3P + 3MgCl_2$$

$$3RNa + BBr_3 \longrightarrow R_3B + 3NaBr$$

4. Metal-üzvi birləşmələrin aldehid və ketonlarla qarşılıqlı təsirindən birli, ikili, üçlü spirtlər almaq olar.



5. Karbon qazı ilə müvafiq karbon turşusunun duzuna çevrilir.

$$RMgBr + CO_2 \longrightarrow R{-}COOMgBr$$

6. Üzvi oksidlərin təsirindən spirtlər əmələ gətirə bilir: